

# **TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI**

FAKULTA TEXTILNÍ

**Obor 31 – 12 – 8**

Technologie textilu a oděvnictví

Zaměření: Textilní materiálové inženýrství

Katedra textilních materiálů

## **POVRCHOVÁ ENERGIE VLÁKNOVÝCH KOMPOZITŮ**

### **SURFACE ENERGY OF FIBRE REINFORCED COMPOSITES**

Kateřina Vránová

KTM – 415

Vedoucí diplomové práce: Ing. Jan Grégr

Rozsah práce:

Počet stran textu: 70

Počet obrázků: 20

Počet tabulek: 16

Počet grafů: 3

Počet příloh: 11

V Liberci dne 13.5.2004

## ANOTACE

Tato diplomová práce se zabývá studiem smáčení kompozitních materiálů a pojiv. V experimentu bylo použito jedenáct různých druhů kompozitů, které převážně obsahovaly skleněná a uhlíková vlákna. Smáčivost povrchu materiálu byla prováděna čtyřmi druhy kapaliny: destilovaná voda, glycerin, formamid, ethylenglykol. Hlavní část této práce je zaměřena na měření úhlu smáčení pomocí statické metody, která byla zkoumána obrazovou analýzou LUCIA G. Získané kosiny úhlů smáčení byly použity pro určení kritické povrchové energie dle Zisman, Girifalca a Gooda, složek povrchové energie dle Kaelbleho, Neumanna a van Osse. Práce porovnává výsledky jednotlivých metod výpočtů, zároveň se zabývá rozdíly mezi kontaktními úhly odečtenými a vypočítanými z obrazové analýzy.

## ANNOTATION

This thesis concerns with study of wetting of composite materials and matrix. In experiment were used eleven different types of composites materials which contain mainly glass and carbon fibres. Surface wettability of material was studied by using four types of liquid: distilled water, glycerine, formamide, ethylene glycol. The main part of thesis is aimed at measurement of wetting angle by static method which was examined on LUCIA G equipment. Acquired values of cosines of contact angles were used for determination of critical surface energy by Zisman, Girifalco and Good, values of surface energy components by Kaelble, Neumann and van Oss. This thesis compares results of each calculation method and also is engaged in differences between contact angles measured and calculated from image analysis.

### Prohlášení

Byla jsem seznámena s tím, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon 121/2000 Sb. O právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) má právo na uzavření licenční smlouvy o užití mé diplomové práce a prohlašuji, že souhlasím s případným užitím mé diplomové práce (prodej, zapůjčení apod.).

Jsem si vědoma toho, že užít své diplomové práce či poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem TUL, která má právo ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů vynaložených univerzitou na vytvoření díla (až do jejich skutečné výše).

Beru na vědomí, že si svou diplomovou práci mohu vyzvednout v Univerzitní knihovně TUL po uplynutí pěti let po obhajobě.

V Liberci dne 13.5.2004

.....

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím diplomové práce a konzultantem.

V Liberci dne 13.5.2004

.....

Ráda bych především poděkovala vedoucímu diplomové práce Ing. Janu Grégrovi za odborné rady a připomínky, které mi poskytl při zpracování diplomové práce, Ing. Richardu Pavlicovi z firmy 5M, Ing. Janě Grabmüllerové a Ing. Věře Soukupové za pomoc při realizaci experimentů a v neposlední řadě mé rodině za veškerou podporu během celého studia.

## SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ

$\alpha_L$	mocninný kořen disperzní a polární složky $\gamma_{LV}$ [ $\text{Nm}^{-1}$ ]
$\alpha_S$	mocninný kořen disperzní a polární složky $\gamma_{SV}$ [ $\text{Nm}^{-1}$ ]
$\beta$	univerzální konstanta [ $\text{m}^4 \text{mJ}^{-2}$ ]
$\beta_L$	mocninný kořen disperzní a polární složky $\gamma_{LV}$ [ $\text{Nm}^{-1}$ ]
$\beta_S$	mocninný kořen disperzní a polární složky $\gamma_{SV}$ [ $\text{Nm}^{-1}$ ]
$\gamma$	povrchová energie [ $\text{Nm}^{-1}$ ]
$\gamma_C$	kritická povrchová energie [ $\text{Nm}^{-1}$ ]
$\gamma_L$	povrchové napětí kapalné fáze [ $\text{Nm}^{-1}$ ]
$\gamma_S$	povrchové napětí pevné fáze [ $\text{Nm}^{-1}$ ]
$\gamma_{LV}$	povrchové napětí na rozhraní kapaliny a plynu [ $\text{Nm}^{-1}$ ]
$\gamma_{SV}$	povrchové napětí na rozhraní pevné fáze a plynu [ $\text{Nm}^{-1}$ ]
$\gamma_{SL}$	povrchové napětí na rozhraní pevné fáze a kapaliny [ $\text{Nm}^{-1}$ ]
$\gamma^{AB}$	acidobázická složka povrchové energie [ $\text{Nm}^{-1}$ ]
$\gamma^d$	disperzní složka povrchové energie [ $\text{Nm}^{-1}$ ]
$\gamma^p$	polární složka povrchové energie [ $\text{Nm}^{-1}$ ]
$\eta$	viskozita kapaliny [ $\text{Pa s}$ ]
$\theta$	kontaktní úhel [ $^\circ$ ]
$\pi_S$	smáčecí tlak [ $\text{Pa}$ ]
$\rho$	hustota kapaliny [ $\text{kg m}^{-3}$ ]
$\sigma_a$	adhezní napětí [ $\text{Nm}^{-1}$ ]
$\phi$	zdánlivý kontaktní úhel drsného povrchu [ $^\circ$ ]
$\Delta A$	práce [ $\text{Jm}^{-2}$ ]
$\Delta S$	plocha [ $\text{m}^2$ ]
$d$	průměr kapky [ $\text{m}$ ]
$d_p$	průměr póru [ $\text{m}$ ]
$D$	faktor drsnosti
$F$	síla [ $\text{F}$ ]
$F_W$	Wilhelmyho smáčecí síla [ $\text{F}$ ]
$h$	výška kapky [ $\text{m}$ ]
$h_p$	hloubka penetrace [ $\text{m}$ ]

$l$	délka [m]
$L$	smočený obvod platinové destičky [m]
$t$	čas [s]
$W_A$	adhezní práce [ $\text{Jm}^{-2}$ ]
$W_L$	povrchová energie kapalné fáze [ $\text{Nm}^{-1}$ ]
$W_S$	povrchová energie pevné fáze [ $\text{Nm}^{-1}$ ]
$W_{SL}$	povrchová energie na rozhraní pevné a kapalné fáze [ $\text{Nm}^{-1}$ ]
$z$	směrnice lineární závislosti $\cos \theta$ na $\gamma_L$

CVI	carbon vapour impregnation
SMC	sheet molding compounds
BMC	bulk molding compounds
RTM	resin transfer molding
REM	rastrovací elektronový mikroskop
OA	obrazová analýza
IS	interval spolehlivosti
$s$	směrodatná odchylka
$\bar{x}$	průměrná hodnota

# OBSAH

<b>1. ÚVOD.....</b>	<b>11</b>
<b>2. TEORETICKÁ ČÁST.....</b>	<b>13</b>
<b>2.1 Základy teorie adheze.....</b>	<b>13</b>
<b>2.2 Povrchová energie, povrchové napětí .....</b>	<b>16</b>
2.2.1 Kritická povrchová energie.....	18
2.2.2 Složky povrchové energie.....	19
<b>2.3 Smáčení.....</b>	<b>20</b>
2.3.1 Teorie smáčení.....	20
2.3.2 Youngova rovnice.....	20
2.3.3 Vliv drsnosti povrchu pevné látky .....	23
<b>2.4 Měření povrchového napětí kapalin .....</b>	<b>24</b>
<b>2.5 Měření kontaktního úhlu .....</b>	<b>25</b>
<b>2.6 Určení povrchové energie.....</b>	<b>26</b>
2.6.1 Kritické povrchové napětí.....	26
2.6.2 Určení povrchové energie dle Neumanna.....	28
2.6.3 Určení povrchové energie dle Kaelbleho a kol.....	28
2.6.4 Určení povrchové energie dle van Osse a kol.....	29
<b>2.7 Vláknové kompozity .....</b>	<b>30</b>
2.7.1 Jednovrstvové kompozity .....	31
2.7.2 Výroba kompozitních materiálů .....	31
<b>2.8 Anorganická vlákna.....</b>	<b>34</b>
2.8.1 Skleněná vlákna .....	34
2.8.2 Uhlíková vlákna.....	35
2.8.3 Porovnání vlastností skleněných a uhlíkových vláken .....	37
<b>3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....</b>	<b>39</b>
<b>3.1 Charakteristika studovaného materiálu .....</b>	<b>39</b>
<b>3.2 Použité přístroje.....</b>	<b>41</b>
3.2.1 Rastrovací elektronový mikroskop VEGA .....	41
3.2.2 Obrazový analyzátor LUCIA G .....	43
3.2.3 Tenzometr KRÜSS K12 .....	45
<b>4. VÝSLEDKY A JEJICH DISKUZE .....</b>	<b>48</b>



<b>4.1 Vzhled povrchu studovaných materiálů .....</b>	<b>48</b>
<b>4.2 Kontaktní úhel ze zařízení LUCIA G .....</b>	<b>52</b>
<b>4.3 Kontaktní úhel z přístroje KRÜSS K12 .....</b>	<b>53</b>
<b>4.4 Určení povrchové energie.....</b>	<b>54</b>
4.4.1 Zismanova metoda.....	55
4.4.2 Metoda Girifalcova a Goodova.....	56
4.4.3 Neumannova metoda .....	56
4.4.4 Kaelbleho metoda .....	57
4.4.5 Metoda van Osse.....	59
<b>4.5 Zhodnocení použitých metod pro výpočet povrchové energie.....</b>	<b>62</b>
<b>5. ZÁVĚR .....</b>	<b>65</b>
<b>6. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY .....</b>	<b>67</b>
<b>7. SEZNAM PŘÍLOH.....</b>	<b>70</b>

# 1. ÚVOD

Ve všech fázích lidského vývoje měla rozhodující vliv na celou civilizaci úroveň materiálů, které člověk znal a používal. Tato závislost se stupňovala s rozvojem civilizace a v dnešní době se stává omezující veličinou technického pokroku prakticky všech odvětví [1]. Materiály vždy zaujímaly významné postavení ve vývoji lidské společnosti – vývojové etapy lidstva nesou název podle hlavního v té době používaného materiálu. Známe dobu kamennou, dobu bronzovou a dobu železnou, vrcholící během 19. a 20. století. Současnou etapu z tohoto pohledu lze nazvat jako dobu materiálů „šitých na míru“ [2]. Materiálová revoluce začala po 2. světové válce, kdy vzniklo mnoho nových materiálů, z nichž většina byla vyvinuta v souvislosti s vesmírným výzkumem.

Samotný výzkum a aplikace složených materiálů - kompozitů byly až do poloviny osmdesátých let stimulovány především vojenskými potřebami, pak se však těžiště postupně přesunovalo do oblastí civilních [3]. V dnešní době nás kompozitní materiály obklopují téměř na každém kroku: ve stavebnictví, automobilovém průmyslu, letectví, zdravotnictví, sportovních odvětvích, atd.

Kompozity jsou heterogenní materiály tvořené dvěma, popřípadě více fázemi, obvykle rozdílného chemického složení, které se liší také svými fyzikálními a mechanickými vlastnostmi. Jedna z fází tvoří matici kompozitu a je spojitou fází. Sekundární fáze zpevňující matici kompozitu je obvykle nespojitá, tvořená částicemi různého typu a tvaru. V místě přechodu obou fází vzniká fázové rozhraní.

Kompozitní materiály lze členit podle různých hledisek. Například podle druhu matrice se rozlišují kompozity s kovovou, polymerní, keramickou nebo anorganickou maticí. Podle druhu zpevňující fáze to mohou být kompozity s kovovou, skleněnou, keramickou fází nebo i kompozity zpevněné vláknovými monokrystaly (whiskery). Dle tvaru zpevňující fáze jsou to kompozity s částicovými zpevňujícími fázemi (kulovitými, deskovitými, tyčkovitými) a s vláknovými (průběžnými nebo krátkými) zpevňujícími fázemi [4].

Výjimečnost kompozitů spočívá především v souhrnu jejich předností, k nimž patří nízká měrná hmotnost, nekorozivnost a odolnost proti agresivnímu prostředí, chemickým vlivům a UV záření, elektromagnetická transparentnost, elektrická nevodivost, nízká tepelná vodivost a tepelná roztažnost, nehořlavost, vysoká pevnost

v tahu a odolnost proti únavě, minimální požadavky na údržbu, snadná manipulace a montáž [3].

Nejrozšířenější (85% z celkové produkce) jsou kompozity na bázi polymerů (matrice) vyztužených anorganickými i keramickými vlákny, na které je zaměřena i tato diplomová práce [5]. Přesněji se jedná o různé druhy polymerních matric v kombinaci s uhlíkovými či skleněnými vlákny.

Cílem této diplomové práce bylo zjistit povrchovou energii vybraných kompozitních materiálů a to zejména pomocí statické metody. Metoda vycházela ze smáčení povrchu materiálu kapalinami o různém povrchovém napětí. Ze zjištěných kontaktních úhlů se následně počítala povrchová energie pevné fáze a to dle několika výpočetních metod.

Experimentální data byla měřena pomocí obrazové analýzy – na přístroji LUCIA G a bylo provedeno i doplňkové měření na tenzometru KRÜSS K12. Pro měření byly použity vzorky kompozitních materiálů poskytnuté firmou 5M.

## 2. TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1 Základy teorie adheze

Adhezi lze z fyzikálního hlediska definovat jako přilnavost či sílu, kterou k sobě lnou různé látky nebo předměty. Jde tedy o soubor povrchových sil navzájem poutající částice různých látek.

Adheze mezi vlákny a pojivy značně ovlivňuje mechanické vlastnosti kompozitních materiálů. Závisí na ní především hodnoty interlaminární pevnosti, hodnoty ohybových pevností, pevností v příčném směru proti směru uložení vláken, únavových vlastností a další [6].

Během smáčení mezi kapalinou a pevnou látkou vzniká adhezní vazba. Jedná se o fyzikálně chemickou vazbu, která vzniká vytvořením adhezních sil mezi molekulami rozdílných látek. Důležitou roli při vytváření adhezního spoje hraje využití povrchů adheziva (kapalina) a adherenda (pevná látka) pro přímý kontakt.

Při kontaktu mezi kapalinou a pevnou látkou se vytváří energie adhezní vazby. Jedná se o energii uvolňující se soustavou při vzniku adhezní vazby a stejná hodnota energie je opět nutná k porušení této vazby. Každá fáze má svou povrchovou energii, kapalina  $W_L$  a pevná látka  $W_S$ . Při kontaktu jednotkových ploch mezi kapalinou a pevnou látkou vznikne rozhraní, charakterizované povrchovou energií  $W_{SL}$ . Předpokládáme, že se veškerá energie uvolněná během kontaktu je přeměněna na adhezní energii  $W_A$ . Pro rozhraní kapalina – pevná látka platí Dupreho rovnice:

$$W_L + W_S = W_{SL} + W_A . \quad (1)$$

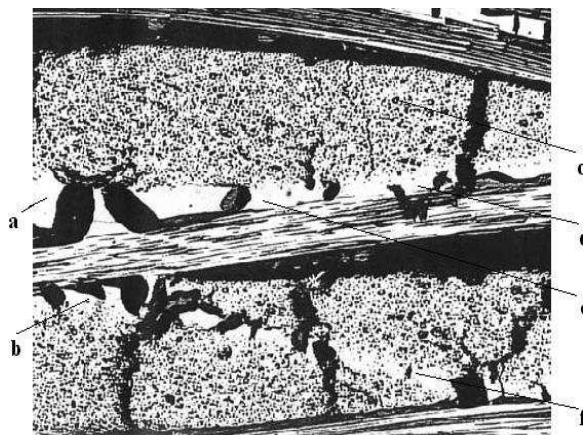
Protože hodnoty  $W_{SL}$  a  $W_A$  jsou současnými experimentálními postupy špatně měřitelné, obtížné použití Dupreho rovnice nahrazujeme použitím Youngovy rovnice (11), viz. kapitola 2.3.2 [7].

Adhezní síly mají normálové a tečné adhezní napětí. Adhezní energie, která se uvolní při porušení styku:

$$W_A = \gamma_s - 2\gamma_{sv} . \quad (2)$$

Při porušení se na vzduchu vytvoří dva nové povrchy. Adhezní energie je tedy tím větší, čím větší je smáčivost povrchu [8].

Důležitým předpokladem pro výrobu kompozitů je adheze povrchů matrice a výztuže.



Obr. 1: Jednotlivé části kompozitního materiálu – a) nevyztužená matrice mezi vrstvami výztuže, b) nevyztužená matrice mezi svazky vláken ve vrstvě výztuže, c) matrice uvnitř vyztužená vlákny, d) rozhraní mezi stejně orientovanými svazky vláken, e) rozhraní mezi různě orientovanými svazky vláken, f) rozhraní mezi svazky vláken a matricí [9].

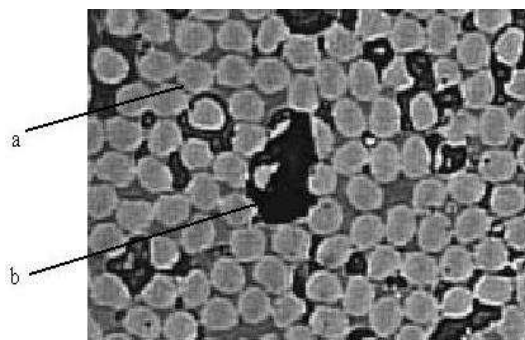
#### Fázové rozhraní:

Rozhraní může být definované jako oblast velmi různého chemického složení, která tvoří vazbu mezi matricí a zpevňující složkou. V místě přechodu nespojitě fáze (výztuž) a spojitě fáze (matrice) vzniká tzv. fázové rozhraní [9].

Rozhraní mezi matricí a zpevňující fází má v kompozitech významnou úlohu. Za součást rozhraní se považuje vrstva těsně sousedící se stykovou plochou, která bývá místně deformovaná vlivem rozdílných teplotních roztažností a modulů pružnosti obou fází. Výhodné vlastnosti kompozitů jsou podmíněny dobrou soudržností obou fází a potlačením chemických reakcí na fázovém rozhraní matrice – částice, které by mohly vést ke vzniku křehké mezivrstvy s možností výskytu defektů. Pro určitý typ zpevňující fáze je proto nutné použít jen určité druhy matrice, popř. vytvořit vhodnou ochrannou vrstvu na povrchu zpevňující fáze [2].

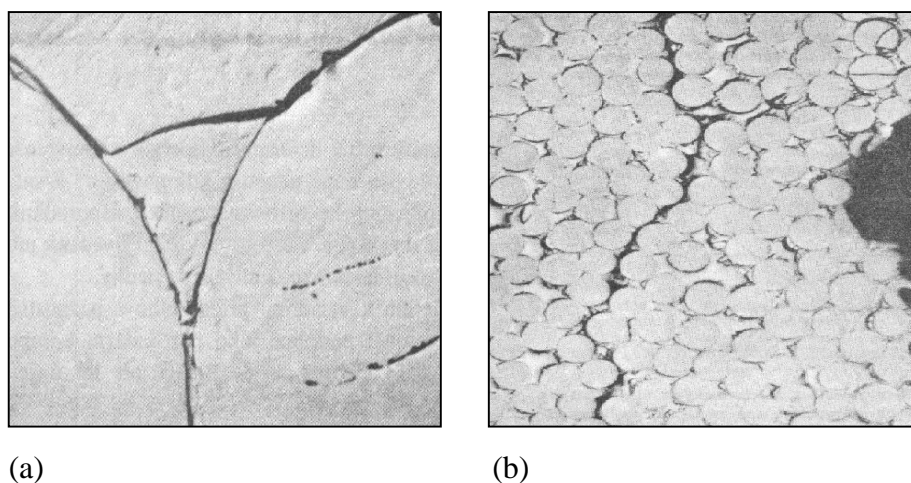
Ve struktuře příčného řezu kompozitu lze rozlišit několik druhů rozhraní, na různých úrovních:

- rozhraní mezi vrstvami textilní výztuže
- rozhraní mezi svazky vláken (obr. 1 d, e)
- rozhraní mezi svazky vláken a matricí (obr. 1 f)
- rozhraní uvnitř svazku vláken (obr. 2)
  - vlákno – matrice
  - vlákno – dutina (pór, trhlina)



**Obr. 2: Rozhraní uvnitř svazku vláken – a) vlákno – matrice, b) vlákno – dutina.**

Proces vnitřního porušování kompozitu tvořeného epoxidovou pryskyřicí se skleněnými vlákny vyztužujícími vlákny znázorňuje obrázek č. 3 [10].



**Obr. 3: a) oddělení vláken od matrice (5000x), b) mikrotrhlínky v průběhu únavového namáhání (800x).**

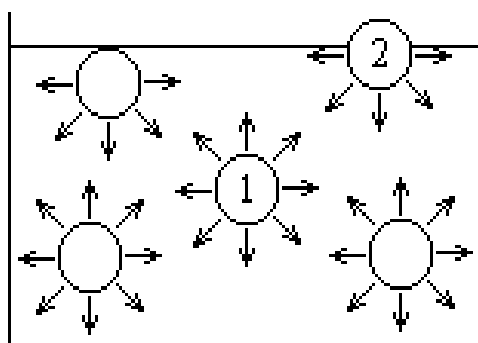
Vlastnosti tenkých hraničních vrstev na rozhraní vlákno – polymer určují velikost přenosu napětí z nepevné matrice do vláken a odolnost celé kompozitní struktury vůči působení okolního prostředí. Tenké hraniční vrstvy se také říká mezivrstva nebo mezifáze. V případě dokonalé adheze (přilnavosti) mezi polymerem a vláknem nesou dlouhá vlákna veškerá napětí na kompozitním materiálu, takže nepevná ale deformovatelná matrice je prakticky bez napětí. S nárůstem objemového podílu vláken vzrůstá význam hraničních vrstev. Při obvyklém objemovém podílu vláken 50 – 70 % a průměru vláken 5 – 25  $\mu\text{m}$  je vliv mezifáze na mechanické vlastnosti kompozitu dominantní. Špatná adheze vede ke ztrátě vyztužujícího efektu vláken a tedy ke snadnému poškození kompozitního materiálu.

Mezifáze může být neřízená nebo řízená. V prvním případě jsou pro kompozity použita povrchově neupravená vlákna. Část matrice může být ovlivněna přítomností vláken a vzniklá mezifáze o tloušťce 1 až 100 nm má stejné chemické složení jako polymer, ale jinou fyzikální mikrostrukturu. Je obtížné a v některých případech nemožné ovlivňovat tloušťku a strukturu těchto vrstev – právě tyto parametry jsou rozhodující z hlediska ovlivnění adheze mezi výztuží a matricí. Adheze bývá většinou u povrchově neupravených výztuží špatná. Tato skutečnost vede k povrchovým úpravám výztuží, kdy jsou na povrch vláken nanášeny definovaným a reprodukovatelným způsobem tenké mezivrstvy (10 – 100 nm) – řízená mezifáze, které zlepšují jejich smáčení a umožňují pevné vazby jak k výztuži, tak i k matrici [5].

## ***2.2 Povrchová energie, povrchové napětí***

Pojem povrchové napětí a povrchová energie jsou důležité pojmy pro popis adhezní vazby mezi kapalinou a pevnou látkou. Povrchová energie respektive povrchové napětí jsou určeny možnostmi vzájemných interakcí mezi povrchy dvou sledovaných látek [11].

Povrchové napětí kapaliny je důsledkem přitažlivých sil mezi molekulami. Chování kapalin se vysvětluje na základě působení přitažlivých sil molekul. V kapalině jsou dvě rozdílné oblasti, v nichž dochází k různému vzájemnému působení molekul kapaliny (obr. 4).



Obr. 4: Vzájemné působení molekul v kapalině – 1) molekula v kapalině, 2) molekula u povrchu kapaliny.

Vektorový součet mezimolekulových sil působících na molekulu č. 1 je nulový, zatímco výslednice těchto sil působících na molekulu č. 2 u povrchu částice vtahuje molekulu do vnitřku částice. Výsledkem toho je snaha kapalin zaujmout tvar s minimálním povrchem – tedy tvar koule, protože koule má ze všech těles stejného objemu nejmenší povrch. Ke zvětšování povrchu kapaliny je tedy nutno působit silou; zvětšování povrchu je spjato se zvýšením energie částice, tzv. povrchové energie [12].

Projevem působení mezimolekulových přitažlivých sil je povrchové napětí kapalin  $\gamma_L$  definováno jako síla  $F$  působící v rovině povrchu dané kapaliny kolmo na jednotku délky  $l$ :

$$\gamma_L = \frac{F}{l}. \quad (3)$$

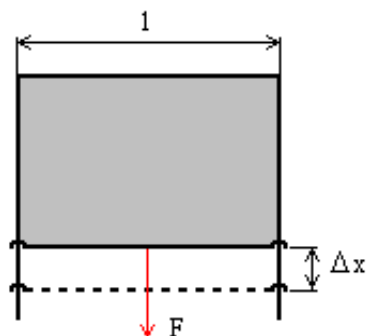
Fyzikální význam povrchového napětí je popsán Maxwellovým pokusem (obr. 5). Rámeček s pohyblivou příčkou o délce  $l$  je ponořen do kapaliny (např. mýdlový roztok), po vytažení se na rámečku vytvoří tenká kapalinová blána s povrchovými vrstvami na obou stranách snažící se zmenšit oba své povrchy na minimum.

Posune-li se příčka  $l$  o vzdálenost  $\Delta x$  směrem dolů, musí se na zvětšení obou povrchů kapaliny o  $2l\Delta x$  vykonat práce  $\Delta A$  daná součinem síly  $F$  a dráhy  $\Delta x$ . Dodaná práce se přemění na energii vázanou na povrchu kapaliny. Energie připadající na jednotku plochy  $\Delta S$  je dána výrazem:



$$\frac{\Delta A}{\Delta S} = \frac{2 \cdot \gamma_L \cdot l \cdot \Delta x}{2 \cdot l \cdot \Delta x} = \gamma_L. \quad (4)$$

Číselná hodnota povrchového napětí kapaliny současně udává povrchovou energii nově vytvořeného povrchu [7, 13].



Obr. 5: Maxwellův pokus – kapalina umístěná v kovovém rámečku s pohyblivou příčkou

Povrchová energie je definována jako práce, kterou je nutno vynaložit na zvětšování povrchu kapaliny o plošnou jednotku. Rovnost mezi povrchovou energií a napětím kapaliny (4) platí pouze v tekutinách, v pevných látkách je situace složitější.

### 2.2.1 Kritická povrchová energie

Kritická povrchová energie  $\gamma_C$  je rovna nebo menší než skutečná povrchová energie tuhé fáze. Pouze kapaliny, jejichž povrchová energie je menší než kritická hodnota  $\gamma_C$ , budou spontánně smáčet povrch tuhé fáze, to však ale neznamená, že pro  $\gamma_{LV} > \gamma_C$  je smáčení nemožné. Smáčení pak lze zajistit působením gravitačních nebo jiných sil [1]. V klasické Youngově rovnici je nahrazen výraz  $\gamma_L \cos \theta$  kritickou povrchovou energií  $\gamma_C$  a pro  $\cos \theta = 1$  platí rovnice:

$$\gamma_C = \gamma_S - \gamma_{SL} \quad (5)$$

nebo

$$\gamma_C = \gamma_S - \pi_S - \gamma_{SL}, \quad (6)$$

kde  $\pi_S$  je smáčecí tlak (15), který je způsobený snížením povrchové energie tuhé fáze adsorpcí par. Je-li úhel smáčení  $\theta$  větší než  $10^\circ$ , je možné  $\pi_S$  zanedbat [13].

### 2.2.2 Složky povrchové energie

Pojem povrchová kritická energie  $\gamma_c$  v padesátých letech zavedli Zisman a Fox. Pozorovali téměř lineární závislost mezi kosinem úhlu smáčení  $\theta$  a povrchovým napětím kapalin  $\gamma_L$ . Povrchové napětí kapalin  $\gamma_L$  se rozkládá do tří složek, které se skládají ze sil nepolárních disperzních, dipólových a sil vodíkových můstků.

Hodnota kritického povrchového napětí pevné fáze  $\gamma_c$  se určí z Zismanova grafu, kde se vynáší  $\cos \theta$  v závislosti na  $\gamma_L$ . Extrapolací na hodnotu  $\cos \theta = 1$  se nalezne  $\gamma_c$ . Kritická povrchová energie je rovna nebo je menší než skutečná povrchová energie pevné látky [14].

Další vhodná metoda pro určení povrchové energie pevných látek  $\gamma_s$  je určení velikosti kontaktního úhlu u dvou rozdílných kapalin, u kterých jsou obě složky povrchového napětí (disperzní a polární) známé. Vyjádření mezipovrchové energie na rozhraní kapalina – pevná látka podle Kaelbleho [15]:

$$\gamma_{SL} = \gamma_s + \gamma_L - 2 \cdot (\gamma_s^d \cdot \gamma_L^d)^{0,5} - 2 \cdot (\gamma_s^p \cdot \gamma_L^p)^{0,5}. \quad (7)$$

Nověji jsou nedisperzní složky uvažovány jako acidobázické  $\gamma^{AB}$  podle Lewisovy elektronové teorie kyselin a zásad dány vztahem:

$$\gamma = \gamma^{AB} + \gamma^d. \quad (8)$$

Van Oss definoval vztah pro výpočet povrchového napětí pevné látky z velikosti kontaktního úhlu jako:

$$(1 + \cos \theta) \cdot \gamma_L = 2 \cdot (\sqrt{\gamma_L^d \cdot \gamma_s^d} + \sqrt{\gamma_L^+ \cdot \gamma_s^-} + \sqrt{\gamma_L^- \cdot \gamma_s^+}), \quad (9)$$

kde  $\gamma^+$  je parametr acidity a  $\gamma^-$  je parametr báze.

Neumann navrhl řešení mezipovrchového napětí mezi pevnou a kapalnou fází za pomoci univerzální konstanty  $\beta = 0,0001247 \text{ m}^4\text{mJ}^{-2}$ , která byla určena z mnoha experimentálních dat měření kontaktního úhlu v různých polárních a nepolárních kapalinách na polymerech s nízkým povrchovým napětím [14].

$$\cos \theta = 2 \cdot \sqrt{\frac{\gamma_s}{\gamma_L}} \cdot \exp[-\beta(\gamma_L - \gamma_s)^2] - 1 \quad (10)$$

## 2.3 Smáčení

### 2.3.1 Teorie smáčení

Styk dvou fází – tekuté a pevné je uskutečněn smočením povrchu tuhé fáze kapalinou. Smáčení je charakterizováno jako schopnost kapaliny pronikat do vnitřních struktur systému či schopnost kapaliny rozprostírat se na povrchu pevné látky vlivem kapilárních sil.

Při smáčení se uplatňují vlastnosti jednotlivých fází, které souvisí se smáčivostí pevného povrchu a zároveň i kapaliny. Smáčivost ovlivňuje několik faktorů:

- povrchové napětí, povrchová energie
- mezipovrchové napětí na rozhraní kapalně a pevné fáze
- adheze
- fyzikálně – chemický charakter struktury povrchu pevné látky (chemické složení, povrchové úpravy, čistota povrchu, povrchová drsnost, velikost a geometrie povrchu, polarita, atd.) [1, 7].

O míře smáčení povrchu pevné látky kapalinou rozhoduje velikost kontaktního úhlu tedy úhlu smáčení. Je zároveň měřítkem hydrofilnosti a hydrofobnosti povrchu materiálu či jednotlivých vláken.

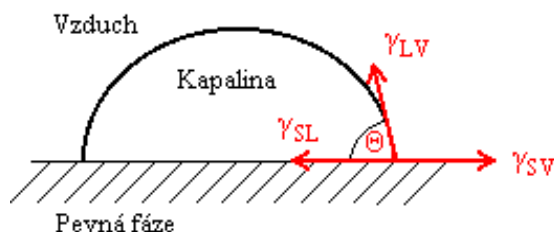
### 2.3.2 Youngova rovnice

Youngova rovnice popisuje rovnovážný stav kapky kapaliny, která je umístěna na pevné podložce (obr. 6). Rovnice popisuje síly v rovnováze pevná látka – kapalina:

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV} \cdot \cos \theta, \quad (11)$$

kde  $\gamma_{SV}$  představuje povrchové napětí na rozhraní pevné látky a plynu,  $\gamma_{SL}$  povrchové napětí na rozhraní pevné látky a kapaliny,  $\gamma_{LV}$  povrchové napětí na rozhraní kapaliny

a plynu,  $\theta$  je rovnovážný kontaktní úhel. Úhel smáčení  $\theta$  je tedy úhel, který svírá kapka kapaliny s povrchem pevné látky.



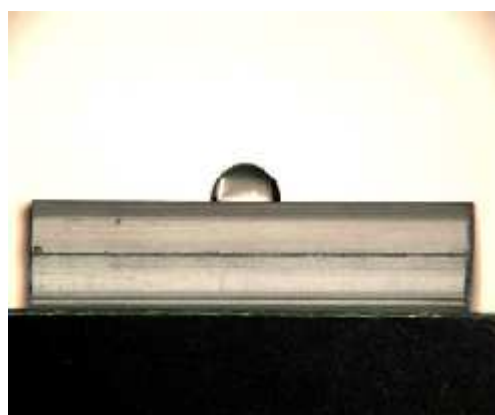
Obr. 6: Rozložení sil ovlivňující tvar kapky na povrchu pevné látky.

Za rovnovážný stav kapky na pevném povrchu je považován takový, při kterém nedochází k pohybu hranice kapky. To je podmíněno rovnováhou jednotlivých složek povrchového napětí  $\gamma_{SV}$ ,  $\gamma_{SL}$ ,  $\gamma_{LV}$  [16].

S rostoucím  $\cos \theta$  se zvyšuje schopnost smáčení. Je-li  $\gamma_{SV} = \gamma_{LV} + \gamma_{SL}$ , je  $\theta = 0$  a dojde k úplnému smočení povrchu. Je-li  $\gamma_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV}$ , je  $\theta = 180^\circ$  a ke smočení nemůže dojít [1].



(a)



(b)

Obr. 7: Rozdílný úhel smáčení destilované vody na dvou různých vzorcích – a) menší úhel smáčení kapky vody na vzorku č. 6, b) nižší smáčivost kapky vody na vzorku č. 2; seznam vzorků a jejich složení viz. kapitola 3.1.

Pro smáčivé kapaliny platí, že adhezní síly (přitažlivost k tuhému povrchu) jsou větší než síly kohezní (přitažlivost ku kapalině). Celková přitažlivá energie na jednotku plochy mezi kapalinou a pevnou látkou se označuje jako adhezní práce  $W_{SL}$  [17].

$$W_{SL} = \gamma_{LV} + \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (12)$$

V kapitole 2.2 bylo pojednáno o rovnosti povrchového napětí a povrchové energie. Proto lze za rozdíl  $W_S - W_{SL}$  v rovnici (1) dosadit s ohledem na rovnost povrchového napětí a energie v rovnici (4) povrchové napětí kapaliny (respektive energii) z Youngovy rovnice (11). Z tohoto dosazení získáme:

$$W_A = W_L + W_L \cdot \cos \theta \quad (13)$$

a po úpravě

$$W_A = \gamma_L \cdot (1 + \cos \theta). \quad (14)$$

Pro energii adhezní vazby (kapitola 2.1) mezi kapalinou a pevnou fází stačí zjistit povrchové napětí kapaliny  $\gamma_L$  a úhel smáčení  $\theta$ . Z předchozího vztahu (14) vyplývá, že energie adhezní vazby roste s rostoucí hodnotou  $\cos \theta$ . Nejvyšší hodnoty dosahuje při úplném smáčení ( $\theta = 0^\circ$ ). Pak  $W_A = 2W_L$  [7].

Při smáčení pevné látky kapalinou je třeba uvažovat tlak par – páry kapalné fáze budou adsorbovány na povrchu tuhé fáze a budou redukovat jeho povrchovou energii a povrchové napětí. Hodnotu redukce povrchového napětí charakterizuje tzv. smáčecí tlak  $\pi_S$ .

$$\pi_S = \gamma_S - \gamma_{SV} \quad (15)$$

Skutečnou hodnotu povrchového napětí pevné fáze představuje veličina  $\gamma_S$ . V praxi je ovšem vhodnější používat adhezní napětí  $\sigma_a$  jako termodynamickou sílu, která vyvolává smáčení:

$$\sigma_a = \gamma_{SV} - \gamma_{SL}. \quad (16)$$

Zatímco měření  $\gamma_{SV}$  a  $\gamma_{SL}$  je velmi obtížné, měření jejich rozdílu je relativně snadné prostřednictvím kontaktního úhlu  $\theta$ , který zaujme styk mezi kapkou kapaliny a páry s povrchem tuhé fáze (obr. 6) [1]. S užitím Youngovy rovnice (11) pak pro  $\sigma_a$  platí:

$$\sigma_a = \gamma_{LV} \cos \theta. \quad (17)$$

### 2.3.3 Vliv drsnosti povrchu pevné látky

Přestože je stykové napětí rozhodující pro stupeň smáčení, velkou úlohu ve stykových vztazích mezi kapalinou a tuhou fází hrají topografické okolnosti – např. drsnost povrchu. S přesně rovnými a hladkými povrchy se v praxi setkáváme velice zřídka.

Mezi kapalinou a skutečným povrchem tuhé fáze zůstávají uzavřeny vzduchové bublinky a tím se mění rovnováhový kontaktní úhel. Je-li jako faktor drsnosti  $D$  označen poměr skutečného povrchu k průmětu povrchové plochy (tedy zdánlivému či ideálnímu povrchu), lze psát:

$$\sigma_a^D = D(\gamma_{SV} - \gamma_{SL}) \quad (18)$$

a

$$\sigma_a^D = \gamma_{LV} \cos \phi, \quad (19)$$

kde  $\phi$  je zdánlivý kontaktní úhel drsného povrchu. Ze srovnání se vztahy platnými pro hladký povrch vyplývá:

$$\cos \phi = D \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (20)$$

nebo tzv. Wenzelova rovnice

$$D = \frac{\cos \phi}{\cos \theta}. \quad (21)$$

Z Wenzelovy rovnice je patrné, že pokud je skutečný kontaktní úhel kapaliny a tuhé fáze menší než  $90^\circ$ , zdrsnění způsobí redukci kontaktního úhlu a podpoří

smáčení, drsnost tedy zlepšuje adhezi. Je-li  $\theta > 90^\circ$  (jedná se tedy o nesmáčivé povrchy), smáčivost (adheze) se drsností zhorší [1].

Kapalina může vnikat do povrchových nerovností a pórů na povrchu. Pokud je tedy rozprostřena přes porézní povrch, musí smáčet kapilární otvory, aby nahradila vzduch v pórech. Pokud uvažujeme válcový otevřený pór o průměru  $d_p$ , je hloubka vniku (penetrace)  $h_p$  rovna:

$$h_p = \sqrt{\frac{\gamma_{LV} \cdot d_p \cdot t \cdot \cos \theta}{4\eta}}, \quad (22)$$

kde  $t$  je čas a  $\eta$  viskozita. Blíží-li se úhel  $\theta \rightarrow 90^\circ$ ,  $d \rightarrow 0$  a  $\eta \rightarrow \infty$ , je potřeba k zaplnění pórů velmi dlouhý čas. Smáčivost tedy ovlivňuje také tvar pórů.

Z dalších veličin, které mohou někdy významně ovlivnit hodnotu kontaktního úhlu, je to např. kinetika styku kapaliny s povrchem či teplotní aktivace. Hlavní věc je však tato – jistá drsnost povrchu přispěje k lepšímu vytváření styku v kompozitu [1, 8].

## 2.4 Měření povrchového napětí kapalin

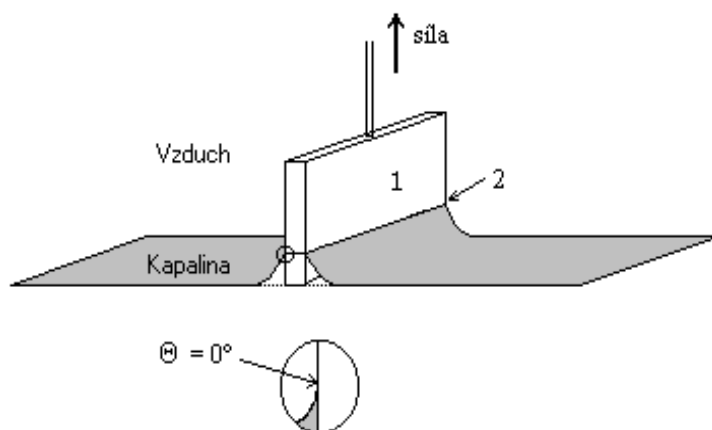
Obecně se metody pro měření povrchového napětí kapalin dělí na statické a dynamické. V této práci byla použita pouze metoda statická (viz. níže), která je založena na sledování ustáleného rovnovážného stavu, ke kterému samovolně studovaná soustava dospěje.

Wilhelmyho destičková metoda:

Tato metoda je univerzální – vhodná ke zjišťování povrchového napětí kapalin. K metodě se používá standardní platinová destička, která se dokonale smáčí v každé kapalině. Na povrchu destičky se po jejím vnoření do kapaliny vytvoří z obou stran menisky (obr. 8). Měří se síla, která vytáhne platinovou destičku do výchozí polohy, tzv. Wilhelmyho smáčecí síla  $F_W$ .

$$F_W = \gamma_{LV} \cdot L \cos \theta, \quad (23)$$

kde  $L$  je smočený obvod platinové destičky a  $\theta$  je smáčecí úhel, který svírá tečna smáčecí linie s povrchem destičky. Pro dokonalé smáčení kapaliny platí, že smáčecí úhel  $\theta = 0^\circ$ , tzn.  $\cos \theta = 1$  [7, 18].



*Obr. 8: Wilhelmyho metoda – (1) platinová destička, (2) obvod smáčené plochy. Platinová destička se vrací do původní polohy.*

## 2.5 Měření kontaktního úhlu

Kontaktní úhly jsou užívány jako míra smáčecí interakce mezi kapalinou a pevnou látkou. Rozlišují se dvě techniky měření kontaktního úhlu – goniometrická a tenzometrická, z nichž každá obsahuje několik metod výpočtů kontaktního úhlu. Tato práce se zabývá vyjádřením úhlu smáčení z průměru podstavy a výšky kapky (goniometrické měření) a Wilhelmyho metodou (tenzometrické měření) [7, 19].

### Goniometrická metoda:

Podrobný popis měření – včetně obrázků, je uveden v kapitole 3.2.2. Vedle hodnot kontaktních úhlů (úhlu zleva a zprava) odečtených z nasnímaných obrázků pomocí obrazové analýzy, byl zároveň z naměřených rozměrů kapky (průměr a výška kapky) spočítán úhel smáčení dle vzorce:



$$\theta = \arcsin \frac{4dh}{d^2 + 4h^2}, \quad (24)$$

kde  $d$  je průměr kapky a  $h$  je výška kapky.

Důležité je však zdůraznit, že kontaktní úhel je časově i teplotně závislý (s rostoucím časem a s růstem teploty okolního prostředí se snižuje hodnota  $\theta$ ). Proto není snadné zajistit shodné podmínky pro všechna měření.

#### Tenzometrická – Wilhelmyho metoda:

Metoda je založena na stejném principu jako Wilhelmyho metoda na měření povrchového napětí kapalin (kapitola 2.4). Místo platinové destičky se používá studovaný vzorek materiálu, který je upevněn do čelistí přesných vah zařízení, v případě této diplomové práce to je přístroj KRÜSS K12. Po spuštění měření se nádoba s kapalinou o známém povrchovém napětí pohybuje směrem nahoru a po kontaktu kapaliny se vzorkem dojde ke smočení. Měření je popsáno v kapitole 3.2.3.

## **2.6 Určení povrchové energie**

Existuje několik metod pro výpočty kritického povrchového napětí a povrchové energie daných materiálů. Výběr metody závisí na počtu nám předem známých hodnot, zejména na povrchovém napětí kapalin (popřípadě jejich složek), se kterými měříme.

### **2.6.1 Kritické povrchové napětí**

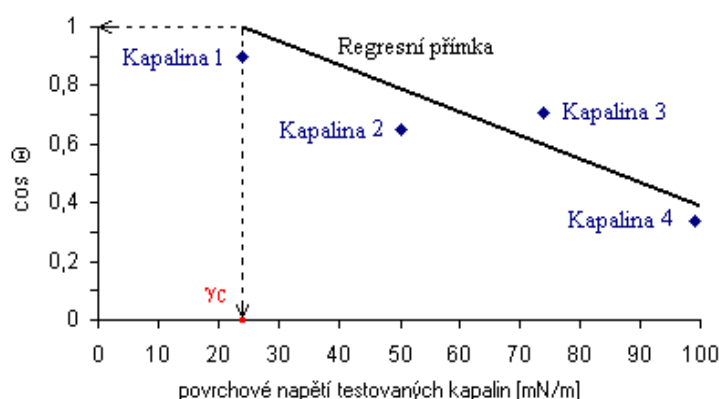
Kritické povrchové napětí  $\gamma_c$  se rovná povrchovému napětí kapaliny, při kterém nastává přechod od omezeného smáčení k dokonalému. Velikost  $\gamma_c$  nezávisí na vlastnostech kapalin, je určena pouze povahou pevného povrchu – proto navrhl Zisman využít veličinu  $\gamma_c$  pro charakterizaci povrchových vlastností pevné látky [20]. Po naměření kontaktních úhlů  $\theta$  na pevné látce s několika kapalinami o různých hodnotách povrchového napětí, se hodnoty úhlů ve stupních převedou na kosiny. Vznikne tak graf lineární závislosti  $\cos \theta$  na povrchovém napětí kapalin  $\gamma_L$ . Kritické povrchové napětí

pevné látky  $\gamma_C$  pak lze určit extrapolací přímky na průsečík s linií  $\cos\theta = 1$ , která odpovídá dokonalému smáčení (obr. 9). Pod touto hodnotou je tedy povrch látky plně smáčen a nad touto hodnotou je omezeně smáčen.

Zismanův vztah:

$$\cos\theta = 1 + z(\gamma_C - \gamma_L), \quad (25)$$

kde  $z$  je směrnice lineární závislosti  $\cos\theta$  na povrchovém napětí  $\gamma_L$  [21].



**Obr. 9: Určení povrchového napětí z Zismanova grafu.**

Původní Zismanův vztah (25) upravil Wu, jeho rovnice se opět zabývá výpočtem kritické povrchové energie:

$$z = \left( \frac{\gamma_C}{\gamma_L^3} \right)^{0.5}. \quad (26)$$

Spojením Zismanova a Wu-ova vztahu dostaneme rovnici:

$$\cos\theta = 1 + \left( \frac{\gamma_C^{0.5}}{\gamma_L^{1.5}} \right) \cdot (\gamma_C - \gamma_L). \quad (27)$$

Pro známé hodnoty  $\cos\theta$  a  $\gamma_L$  se rovnice upraví a sestaví na rovnici s neznámou  $\gamma_C$ :

$$\gamma_L^{1,5}(1 - \cos \theta) - \gamma_L \cdot \gamma_C^{0,5} + \gamma_C^{1,5} = 0, \quad (28)$$

což odpovídá rovnici funkce [21]:

$$y = a - b \cdot x^{0,5} + x^{1,5}. \quad (29)$$

Další možností odhadu kritické povrchové energie je použití Girifalcova a Goodova vztahu [22]:

$$\gamma_C = \frac{1}{4} \gamma_L (1 + \cos \theta)^2. \quad (30)$$

### 2.6.2 Určení povrchové energie dle Neumanna

Pro výpočet se v této práci použila rovnice (10) na straně č. 20, která je Neumannovou rovnicí stavu pro mezipovrchové napětí. Tato metoda výpočtu je označována jako jedno-kapalinová, stejně jako Zismanova, Wu-ova a Girifalco – Goodova. Což znamená, že pro výpočet povrchové energie stačí znát hodnotu povrchového napětí jen jedné kapaliny.

### 2.6.3 Určení povrchové energie dle Kaelbleho a kol.

Dle Kaelbleho je povrchová energie složená z disperzní a polární složky. Interakci na rozhraní dvou povrchů navrhl jako geometrický střed těchto složek, v kapitole 2.2.2 rovnice (7) na straně č. 19.

Relace mezi disperzními a polárními příspěvky na rozhraní kapaliny a pevné fáze popisují následující vztahy:

$$\gamma_{LV} = \gamma_{LV}^d + \gamma_{LV}^p = \alpha_L^2 + \beta_L^2 \quad (31)$$

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SV}^d + \gamma_{SV}^p = \alpha_S^2 + \beta_S^2 \quad (32)$$

$$W_A = \gamma_{LV} (1 + \cos \theta) \leq 2\gamma_{LV} \quad (33)$$

$$W_A = 2(\alpha_L \alpha_S + \beta_L \beta_S) \quad (34)$$

$$\frac{W_A}{2\alpha_L} = \alpha_S + \beta_S \left( \frac{\beta_L}{\alpha_L} \right), \quad (35)$$

kde  $\alpha_L, \beta_L$  jsou mocninné kořeny disperzní a polární složky  $\gamma_{LV}$ ;  $\alpha_S, \beta_S$  jsou mocninné kořeny disperzní a polární složky  $\gamma_{SV}$  a  $W_A$  představuje adhezní práci.

Ze vztahů (31 až 35) je zřejmé, že  $\gamma_{LV}^d = \alpha_L^2$  a  $\gamma_{LV}^p = \beta_L^2$ . V případě, že se zná hodnota adhezní práce  $W_A$  nebo hodnota kontaktního úhlu  $\theta$ , může se snadno vypočítat hodnota  $\gamma_{SV}$ . Nejprve se sestrojí graf závislosti  $W_A/2\alpha_L$  na  $\beta_L/\alpha_L$  s regresní přímkou  $y = ax + b$ , která udá hodnoty disperzní a polární složky pevné fáze dle vztahů:

$$a^2 = \gamma_S^p \quad (36)$$

$$b^2 = \gamma_S^d. \quad (37)$$

Výsledná povrchová energie pevné fáze se získá ze vztahu (32) [22].

#### 2.6.4 Určení povrchové energie dle van Osse a kol.

Metoda je založena na Lewisově teorii kyselin a zásad. Je nutno znát hodnoty kontaktních úhlů a korelace mezi působením kyselin a zásad, což vede k dalšímu dělení polární složky povrchového napětí na donor a akceptor – respektive na kyselou a zásaditou složku povrchové energie (8).

K řešení lze použít tři rovnice o třech neznámých. V rovnici vystupují jako známé veličiny hodnoty povrchových napětí kapalin a kontaktních úhlů, respektive adhezních prací  $W_A$  a disperzní složky povrchových napětí – rovnice (9) na straně č. 19,

po následných substitucích, kdy se položí  $x = \sqrt{\gamma_s^d}$ ,  $y = \sqrt{\gamma_s^+}$ ,  $z = \sqrt{\gamma_s^-}$  rovnice vede na další rovnici:

$$\frac{\gamma_L(1 + \cos \theta)}{2} = x\sqrt{\gamma_L^d} + y\sqrt{\gamma_L^-} + z\sqrt{\gamma_L^+}, \quad (38)$$

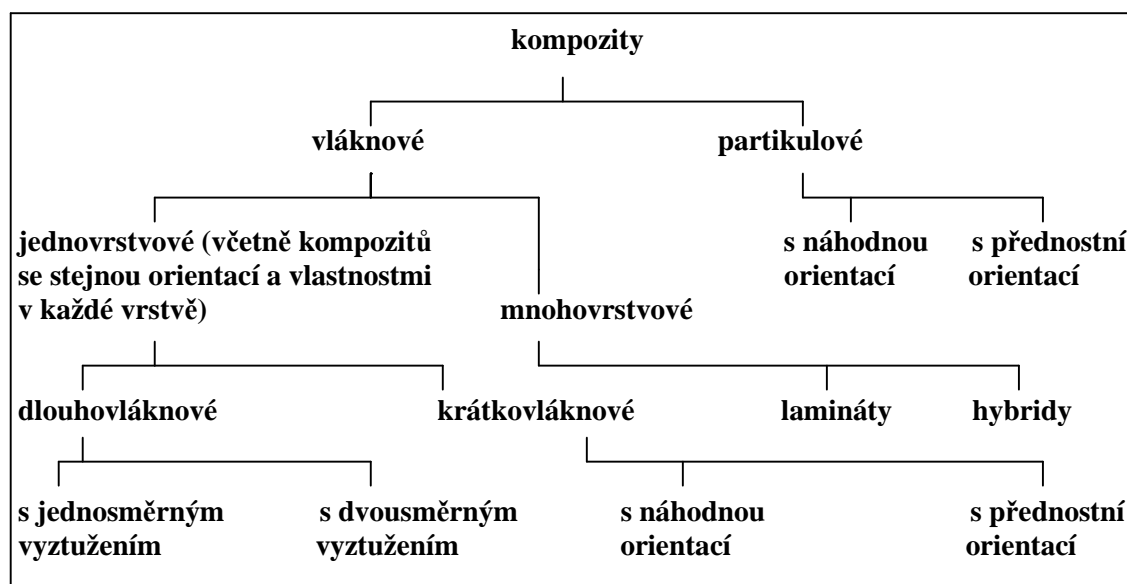
která platí jen pro jednu kapalinu [22].

## 2.7 Vláknové kompozity

Sama idea vláknových kompozitů je velmi stará. Používali je naši předkové již před počátkem našeho letopočtu – a to především ve stavebnictví, kde výztužemi jílovitých poživ byla nejčastěji rostlinná vlákna [23].

Úspěch vláknových kompozitů vyplývá z využití vynikající pevnosti, tuhosti a nízké hustoty – zejména vláken skleněných, uhlíkových, kevlarových a mnoho dalších.

### Rozdělení kompozitních materiálů:



## **Obr. 10: Rozdělení kompozitů.**

### **2.7.1 Jednovrstvové kompozity**

Vyztužovací vlákna v jednovrstvovém kompozitu mohou být krátká nebo dlouhá. Kompozity s dlouhými vlákny se nazývají dlouhovláknové (vyztužené spojitými vlákny) a kompozity s krátkými vlákny krátkovláknové (vyztužené diskontinuálními vlákny). V kompozitech vyztužených spojitými vlákny lze předpokládat, že břemeno působí přímo na vlákna a že vlákna ve směru namáhání jsou hlavní nosnou složkou. Hlavním účelem matrice pak není být nosnou složkou, ale v podstatě spojit vlákna k sobě a chránit je. Způsob porušení takových kompozitů je obecně určován vlákny.

Spojitá vlákna v jednovrstvovém kompozitu mohou být všechna uspořádána v jednom směru a tak je vytvořen jednosměrový kompozit. Takové kompozity se vyrábějí rovnoběžným ukládáním vláken a jejich prosycením pryskyřičným materiálem, který udržuje vlákna v dané poloze a slouží jako matricový materiál. Takové formy předimpregnovaných vláken se nazývají prepregy. Jednosměrové kompozity jsou velmi pevné ve směru vláken, ale obvykle slabé ve směru kolmém k vláknům.

Dva význačné rysy orientovaných vláknových kompozitů jsou jejich poměr vysoké pevnosti k hmotnosti a řízená anizotropie. Řízená anizotropie znamená, že žádaný poměr hodnot vlastností v různých směrech je možno snadno měnit. Například v jednosměrovém kompozitu lze snadno měnit poměr podélné pevnosti a příčné pevnosti změnou objemového podílu vláken. I další směrové vlastnosti mohou být měněny volbou materiálůvých a výrobních proměnných. Tyto dva rysy činí vláknové kompozity velmi přitažlivým konstrukčním materiálem [10].

### **2.7.2 Výroba kompozitních materiálů**

Při výrobě kompozitního materiálu je velkým problémem zajistit, aby v jediné struktuře byly na jedné straně zachovány vlastnosti složek a na druhé straně působily společně při namáhání jakýmkoli zatížením. Jednotlivé složky tedy musí být vybrány z hlediska žádaných mechanických, fyzikálních a chemických vlastností, s ohledem na okolní podmínky (prostředí) při využívání. Navíc je nezbytné, aby došlo k dokonalému

kontaktu obou složek – a tak matrice musí mít kromě ostatních žádaných vlastností ještě další vlastnost – tzv. smáčecí schopnost [1, 24].

Existuje celá řada technologií zpracovávajících kompozitní materiály od ručního kladení laminátů, přes stříkání a navíjení až po uzavřené procesy jako např. SMC (plošné lisování sloučenin), BMC (objemové lisování sloučenin), RTM (lisování protlačované pryskyřice) a pultruze (viz. níže). S výjimkou navíjení a pultruze jsou tyto technologie diskontinuální a s výjimkou BMC, RTM a pultruze probíhají při nízkých teplotách [25].

Výrobu kompozitů lze rozdělit na dva základní způsoby. Používanější technologie na výrobu kompozitních materiálů vychází z přípravy vyztužovacího materiálu (např. navinutím na otáčecí bubnový válec) tzv. preformu a následného naimpregnování (vzniká tzv. prepreg). Prepreg se mnohonásobně impregnuje, následně vytvrzuje a pyrolyzuje v inertní atmosféře (nejčastěji v dusíkaté atmosféře). Pyrolýzu je možno urychlit zvýšením tlaku a počet impregnačních kroků lze naopak zvýšením tlaku snížit. Po pyrolýze získáme kompozitní polotovár, který pak dle potřeby obrábíme. Zvláštním případem impregnace je vylučování matricového prekurzoru z plynné fáze – tzv. CVI (přesněji jde o vylučování pyrolytického uhlíku z plynné fáze). Základem je předem vyrobený 3D skelet (preform) textilní technologií jako je např. pletení či tkaní. Na preform se za působení teploty ve vakuu zachycuje matrice z plynné fáze. Při tomto procesu se preform otáčí, aby docházelo k co nejrovnoměrnějšímu nárůstu matrice na jeho povrch. Teplota pyrolýzy použitého matricového prekurzoru musí přitom být co nejnižší, aby se prekurzor usazoval na stěnách pórů v celém objemu impregnovaného tělesa [26].

Výroba (zejména kovových) kompozitů je tedy založena na impregnaci vláken, tkanin, slinutých materiálů apod., infiltrací po ponoření do roztavené matrice, plazmovým stříkáním, nanášením difúzí par, dále na disperzním zpevnění, na vyztužení kovů částicemi nebo krátkými vlákny atd.

Polymery jsou často aplikovány za normální teploty, a musí mít proto vhodnou viskozitu a vytvářet minimum pórů při tvrdnutí.

U vláknových kompozitů je hlavním problémem vložení vláken do matrice tak, aby se mechanicky nepoškodila, aby bylo zachováno přesné usměrnění a rovnoměrné rozdělení vláken ve výrobku a aby byla zajištěna soudržnost vláken a matrice.

Vláknový kompozit je možno též vyrobit vložním jednotlivých zrn v prášku do matrice a jejich mechanickou transformací válcováním nebo extruzí do vláken in situ

(in situ – vytváření vláken přímo v materiálu). Podobně lze vytvořit vlákna přímo v matrici [1].

## *Pultruze*

Mezi nejperspektivnější výrobní technologie produkující kompozitní materiály patří pultruze – tedy proces tažení profilů. Je to automatizovaný a kontinuální proces, jehož principem je vedení dlouhých impregnovaných vláken (výztuží) vytvrzovací formou – pultruzní hlavou, kde dochází k fixování tvaru polymerní matrice. Polymerní matrice může být termoplastická i reaktoplastická. Daleko častěji technologie pultruze používá reaktoplastické matrice, kde jsou, podobně jako v případě jiných technologií, nejvíce rozšířeny UP pryskyřice (= nenasycené polyestery).

### Popis technologie zpracovávající reaktoplastickou matrici:

Před vytvrzovací formou je impregnační sekce, kde dochází k dokonalému nanesení polymerní matrice na výztužovací materiál. Výztuž prosycená polymerní matricí je vedena přes stírací desku, kde se odstraní přebytečná polymerní matrice, do tvarovací a vytvrzovací formy. Forma má tvar budoucího výrobku a je udržována na předem stanovené teplotě potřebné k vytvrzení pryskyřice. Vytvrzený profil je odtahován a řezán na potřebnou délku.

Základními částmi pultruzní linky jsou: zásobník výztuží a naváděcí systém, impregnační sekce a předtvarování impregnované výztuže, tvarovací a vytvrzovací forma, tažná sekce, dělicí sekce [25].

### Použití:

Tažené profily jsou jednosměrně orientované lamináty s vynikajícími mechanickými vlastnostmi ve směru vláken, ale horšími napříč vlákny, což vyplývá z jejich struktury. Tyto vlastnosti je předurčují jako výborný konstrukční materiál, který je možno používat v elektrotechnice, pro dobré izolační vlastnosti profilů a i v chemickém průmyslu pro jejich dobrou chemickou odolnost.

Typickými aplikacemi v elektrotechnice jsou nevodivé žebříky, izolanty i celé sloupky elektrického vedení, lišty pro vedení kabelů a ochranná pouzdra optických kabelů, transformátorové stanice.

Ve stavebnictví se jich používá jako výztuží do betonu, protihlukových bariér, podpěr plotů, náhrad části poškozených krovů, střešních konstrukcí podpěr a nosníků



mostních konstrukcí, podpůrných konstrukcí, okenních profilů, chemicky odolných roštů a žebříků, konstrukčních panelů domů a obkladových panelů.

V dopravě jsou to pak nosníky a nosné i nenosné panely nákladních vozů, autobusů a železničních vagónů, části lodních trupů, nástaveb a komínů, přístavní a plavební brány [25, 28].

## **2.8 Anorganická vlákna**

### **2.8.1 Skleněná vlákna**

Skleněná vlákna jsou jedním ze sklářských výrobků, jehož využití v technické i každodenní praxi se stále rozšiřuje. Skleněná vlákna jsou tradičním výrobkem českého průmyslu a vyrábějí se ve formě stříže nebo nekonečných vláken vhodných pro další využití ve stavebních, chemických i konstrukčních odvětvích průmyslu.

Skleněná vlákna jsou vlákna anorganická se širokou škálou použití. Ceněná jsou hlavně pro svoje výborné technické vlastnosti jako jsou vysoká pevnost, vysoká hodnota Youngova modulu v tahu, odolnost vůči vysokým teplotám, nehořlavost, dobrá chemická odolnost a dobré elektrické vlastnosti. Vynikajících tepelně a zvukově izolačních vlastností využívá v široké míře stavební průmysl [29].

Klasická příprava skleněných vláken je poměrně jednoduchá. Standardně se používá tavného zvlákňování a dloužení za tepla rychlostí až 2 km/min. Používá se zvlákňovacích trysek s 200 – 400 otvory. Finální vlákno se ještě podrobuje povrchovému zpracování, které přilepuje jednotlivé fibrily (5 – 20  $\mu\text{m}$ ) a omezuje porušení vláken způsobené povrchovými defekty [17]. Důležitý vliv na zvlákňování má viskozita a rychlost změny viskozity s teplotou – obojí závisí na chemickém složení skla.

Jednotlivá vlákna působí navzájem silně abrazivně, čímž se značně degraduje původní pevnost vláken. Proto je tedy každé vlákno ještě před vytvářením pramence lubrikováno – tedy potaženo mikrotenkou ochrannou vrstvou. Lubrikace může být dočasná (např. škrobová), která se odstraní po ukončení výroby skleněné výztuže a nahradí povrchovou úpravou zajišťující dobré spojení skla k matici, nebo může být trvalá, kdy plní jak ochrannou funkci, tak funkci vazebného činidla k matici [1].

Podle složení (viz. tabulka 2) se skla liší v některých vlastnostech: např. E – skla mají dobré elektroizolační vlastnosti, vysokou pevnost a postačující modul pružnosti; C – skla odolávají dobře chemické korozi; S – skla mají vysoký obsah křemíku a odolnost vůči vysokým teplotám.

Skleněná vlákna se většinou vyrábějí z E – skel. Strukturně tvoří  $\text{SiO}_2$  síť křemíkových atomů obklopených kyslíkovými atomy, které sdílejí. Tato zřetěžená struktura je izotropní. Výhodou křemíkových skel je velmi nízká měrná hmotnost, vysoká pevnost a nízký modul pružnosti.

vlákno	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}$	ostatní
A – sklo	72	1	10	2	-	14	$\text{SO}_3$
C – sklo	65	4	14	3	5,5	8	$\text{K}_2\text{O}$
E – sklo	54	14	19	2	10	1	$\text{K}_2\text{O}$ , $\text{TiO}_2$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$
M – sklo	54	-	13	9	-	-	8 % $\text{BeO}$ , 8 % $\text{TiO}_2$
S – sklo	65	25	-	10	-	-	$\text{CeO}_2$ , $\text{LiO}_2$ , $\text{ZrO}_2$

Tabulka 1: Typické složení skleněných vláken (v hmotnostních %).

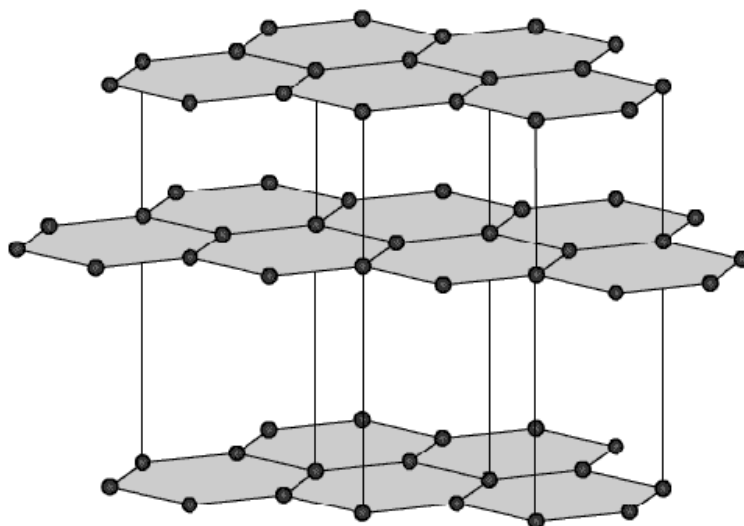
vlákno	specifická hmotnost $[\text{kg.m}^{-3}]$	pevnost v tahu $[\text{GPa}]$	modul pružnosti v tahu $[\text{GPa}]$
A – sklo	2500	3,2	70
C – sklo	2490	3,1	69
D – sklo	2160	2,4	52
E – sklo	2540	3,4	72
M – sklo	2890	3,4	110
S – sklo	2480	4,8	85
křemenné	2200	7,0	73

Tabulka 2: Některé vlastnosti skleněných vláken [9, 17].

### 2.8.2 Uhlíková vlákna

Uhlíková vlákna jsou důležitou součástí moderních kompozitních materiálů. Zajišťují především vysokou pevnost a vysoký modul pružnosti vyztužených plastů. Synergie v těchto kompozitních materiálech závisí na interakci mezi vlákny a matricí.

Vnitřní struktura uhlíkových vláken obsahuje turbostraticky uspořádané grafitové částice s tím, že při povrchu vláken jsou relativně vysoce orientované grafitové roviny. Jejich přítomnost způsobuje nízkou adhezi neupravených uhlíkových vláken k polymerním matricím. Z těchto důvodů jsou uhlíková vlákna podrobována povrchovým úpravám, jejichž cílem je kromě mechanické ochrany velmi jemných vláken především vnesení aktivních skupin na povrch vláken [30].



*Obr. 11: Struktura monokrystalu grafitu.*

Obecně se uhlíková vlákna vyrábějí řízenou pyrolýzou vhodných prekurzorů, mezi které patří viskózní vlákna, polyakrylonitrilová vlákna (ta jsou dnes pro výrobu uhlíkových vláken nejpoužívanější) a vlákna na bázi smol z dehtu jako zbytků krakování ropy [31].

#### Obecný postup výroby uhlíkových vláken:

1. příprava prekurzoru – tj. příprava vlákna buď taveným zvlákněním nebo zvlákněním z roztoku. Toto vlákno se v dalších fázích převádí na vlákno uhlíkové. Struktura prekurzoru – zejména orientace se promítá do struktury a pevnosti vláken.
2. stabilizace – vedoucí k netavitelné zesítěné struktuře, respektive preoxidaci. Provádí se na vzduchu zahřátím na poměrně nízké teploty 200 - 450°C.

3. karbonizace – tj. převedení na uhlíková vlákna. Provádí se v inertní atmosféře (většinou dusíkové) při teplotách mezi 1000 - 2000°C. Výsledné vlákno obsahuje 85 – 95 % uhlíku.

4. grafitizace – provádí se také v inertní atmosféře, ale při teplotách 2400 - 3000°C. Dochází ke zvýšení obsahu uhlíku na cca 99 % a více. Vzniká také uspořádaná vrstevnatá grafická struktura [17]. Po grafitizaci následují konečné povrchové úpravy.

V technologii výroby uhlíkových vláken se rozlišují dva druhy povrchové úpravy vláken. Nejprve je třeba zvýšit povrchovou energii vláken a potom vlákna opatřit tzv. sizingem – tenkou vrstvou nevytvrzeného polymeru, např. epoxidové pryskyřice, která uhlíkové vlákno ochrání před poškozením a drží pohromadě monofily kabítku. Rozvoj nanotechnologií rozšířil paletu povrchových úprav uhlíkových vláken o kombinace povrchové elektrolýzy, roubování nebo růstu polymerů na povrchu vláken a vytváření funkčních skupin nebo tenkých povlaků plasmovými technologiemi. Tedy nejlépe regulovatelnou a také nejčastěji používanou povrchovou úpravou je elektrolytická úprava [11, 30].

Charakterizace povrchu uhlíkových vláken vyžaduje stanovení celé řady aspektů v různých rozměrech. Určují se tvarové vlastnosti povrchu, jeho velikost, uspořádání stavebních částic, chemické složení a z praktického hlediska možnosti dosažení požadovaného stupně adheze k pojivům a na jejím základě optimální mechanické vlastnosti [32].

Na povrchu uhlíkových vláken lze za pomoci elektronového mikroskopu zjistit jemné rýhování – což souvisí s vnitřní fibrilární mikrostrukturou uhlíkových vláken. Na povrchu vláken mohou být odkryty kromě fibrilární mikrostruktury také mikropóry, hranice krystalitů, trhliny na hranici sousedních krystalitů a trhliny, které jsou zárodky pro přetržení vlákna.

Povrchové vrstvy jsou obvykle znečištěny sorbovanými látkami, zbytky zvláknovacích médií, úpravářských technologií, ale i transportem vnitřních nehomogenit k povrchu při karbonizaci. Kromě základní řady prvků C, H, N, O se pravidelně nacházejí na povrchu vláken i prvky jako Zn, Sn, Na, S, Si, Ti. Lze tedy říci, že přítomnost jiných prvků než C, H, N, O na povrchu vláken ukazuje na nižší dokonalost v technologii jejich přípravy [13, 32].

### **2.8.3 Porovnání vlastností skleněných a uhlíkových vláken**

Vyšším měrným modulem, vyšší měrnou pevností a s nízkou hustotou vláken u kompozitního materiálu dosáhneme snížení hmotnosti hotových výrobků, velkou úsporu materiálu a energie, možnost nevyčerpávat surovinové zdroje a respektovat ekologické hledisko [9].

Vybrané fyzikální vlastnosti a lomové charakteristiky uhlíkových a skleněných vláken v kompozitech uvádí tabulka 3.

charakteristiky	jednotka	uhlíkové vlákno	skleněné vlákno
průměr vlákna	$\mu\text{m}$	8	11
hustota	$\text{g.cm}^{-3}$	1,75	2,5
bod tavení	$^{\circ}\text{C}$	3600	1300
tepelná vodivost	$\text{W.mK}^{-1}$	15 až 100	0,8
tahové napětí	$\text{N.mm}^{-2}$	2800	1800
podélný modul pružnosti $E_0$	$\text{N.mm}^{-2}$	235000	74000
příčný modul pružnosti $E_i$	$\text{N.mm}^{-2}$	17000	74000
deformace do lomu	%	1,2	2,5
charakter lomu		křehký	křehký

Tabulka 3: Srovnání uhlíkových a skleněných vláken.

Uhlíková vlákna mají výbornou teplotní stálost – zejména v nepřítomnosti vzduchu či v jiné oxidační atmosféře. Udrží si vysoký modul a pevnost i při teplotách vyšších jak  $2000^{\circ}\text{C}$ . Objemové sklo má teplotu měknutí přibližně  $850^{\circ}\text{C}$ , ale pevnost a modul vláken E – skla rychle klesá už při teplotách vyšších jako  $250^{\circ}\text{C}$ .

Přetrhnutí uhlíku a skla probíhá křehkým způsobem bez kontrakce příčného průřezu. Průměr vlákna výrazně ovlivňuje lehkost ohýbání. K ohybu vláken dochází při navíjení a dalším zpracování. Nedostatečná ohebnost vede k přetrhu vláken a stěžuje manipulaci s nimi [10, 33].

Budoucnost vyžaduje stále kvalitnější materiály. Lze předpokládat především rozvoj kompozitních materiálů s hybridní výztuží – tedy kombinaci skleněných, uhlíkových, aramidových, případně dalších typů vláken. Pro dosažení speciálních efektů budou uplatňovány nanotechnologie, jak v povrchových úpravách vláken, tak i ve

funkčních úpravách výrobků. Vysokých pevností kompozitních materiálů určitě využije i výroba energie [28].

### 3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

#### 3.1 Charakteristika studovaného materiálu

V této práci bylo použito celkem 11 vzorků, které k měření poskytla česká firma 5M se sídlem v Boršicích, která se zabývá výrobou a vývojem kompozitních materiálů (zejména ze skleněných a uhlíkových vláken).

Seznam vzorků a jejich složení:

**vzorek č. 1** – PES (s LP aditivem)

(směs ortho a isoftalové nenasyčené polyesterové pryskyřice s PVAc – cca 10 %, obsah netěkavých složek 41 – 45 %, viskozita 800 – 1100 mPa.s, vytvrzování 1 h 60°C, 2 h 120°C)

**vzorek č. 2** – PES (izoftalátový)

(isoftalová nenasyčená polyesterová pryskyřice s obsahem styrenu 34 %, viskozita 550 – 650 mPa.s, hustota 1,1 g/cm<sup>3</sup>, vytvrzování 1 h 60°C, 2 h 120°C)

**vzorek č. 3** – PES (izoftalátový) – sklo

(tažený profil, směs nenasyčené polyesterové pryskyřice s obsahem styrenu 34 % a s obsahem skla – cca 65 objemových %, rychlost tažení 30 cm/min, teplota 170°C, dotvrzení při 110°C a 2 h)

**vzorek č. 4** – PES (s LP aditivem) – sklo

(tažený profil, směs ortho a isoftalové nenasyčené pryskyřice s cca 10 % PVAc a s obsahem skla – cca 65 objemových %, rychlost tažení 30 cm/min, teplota 160°C bez dotvrzení)

**vzorek č. 5** – PES (izoftalátový) – sklo + uhlík

(tažený profil, směs nenasyčené polyesterové pryskyřice s obsahem styrenu 34 % a s obsahem uhlíku a skla v poměru 50:50, obsah výztuže – cca 65 objemových %, rychlost tažení 30 cm/min, teplota 170°C bez dotvrzení)

**vzorek č. 6** – PES (izoftalátový) – uhlík

(tažený profil, směs nenasyčené polyesterové pryskyřice s obsahem styrenu 34 % a s obsahem uhlíku – cca 65 objemových %, rychlost tažení 30 cm/min, teplota 170°C bez dotvrzení)

**vzorek č. 7 – VES – sklo**

(tažený profil, směs vinylesterové pryskyřice a skla, obsah skla – cca 65 objemových %, rychlost tažení 30 cm/min, teplota 170°C bez dotvrzení)

**vzorek č. 8 – EP – sklo**

(tažený profil, směs epoxy pryskyřice na bázi bisfenolu A vytvrzené polyaminem a skla, obsah skla – cca 65 objemových %, rychlost tažení 25 cm/min, teplota 90°C první zóna, 250°C druhá zóna, bez dotvrzení)

**vzorek č. 9 – VES – sklo + uhlík**

(tažený profil, směs vinylesterové pryskyřice, uhlíku a skla, poměr uhlíku a skla 50:50, obsah výztuže – cca 65 objemových %, rychlost tažení 30 cm/min, teplota 170°C, dotvrzení 90°C)

**vzorek č. 10 – PR 102 + EM 420 (100:40)**

(laminační pryskyřice Letoxit PR 102 a tvrdidlo Letoxit EM 420 – v uvedeném směšovací poměru, vytvrzování 24 h 25°C, 2 h 60°C)

**vzorek č. 11 – PR 129 + EM 100 (100:28)**

(laminační pryskyřice Letoxit PR 129 a tvrdidlo Letoxit EM 100 – v uvedeném směšovací poměru, vytvrzování 1 h 60°C, 2 h 100°C) [34]

Použité typy vláken:

vzorky č. 3, 4, 5, 7, 8, 9 – skleněná vlákna

výrobce	označení	jemnost
VERTEX	R099 1200 P 192 INT	1200 tex

vzorek č. 5 – uhlíková vlákna

výrobce	označení	jemnost
Zoltec	Panex 35 50K	3700 tex

vzorky č. 6, 9 – uhlíková vlákna

výrobce	označení
Zoltec	Panex 35 50K
Torayca	T700S - 24K

#### Použité kapaliny:

Pro smáčení výše uvedených vzorků kompozitních materiálů byly vybrány 4 kapaliny o různém povrchovém napětí, která jsou uvedena na straně č. 54:

- destilovaná voda  $H_2O$
- glycerin  $C_3H_8O_3$
- formamid  $HCONH_2$
- ethylenglykol  $C_2H_6O_2$ .

#### Příprava testovaných vzorků:

Vzorky byly dodány ve formě destiček – cca 10 cm dlouhých, 1 cm širokých a 0,3 cm silných. Každý vzorek byl příčně rozřezán na 3 části – z nichž každá byla použita pro jiné měření (LUCIA G, KRÜSS K12, rastrovací elektronový mikroskop VEGA).

Před každým experimentem bylo nutné vzorky řádně očistit – nejdříve propláchnout v acetonu a následně vysušit v sušící komoře při 80°C po dobu 30 minut. Při práci s glycerinem se vzorky nejdříve promyly v teplé vodě a až pak v acetonu.

## **3.2 Použité přístroje**

### **3.2.1 Rastrovací elektronový mikroskop VEGA**

VEGA je plně počítačem řízený rastrovací mikroskop. Slouží k pozorování povrchů při velkém zvětšení s velkou hloubkou ostrosti, k zaznamenávání a archivování zvětšených obrazů v standardním obrazovém formátu na počítačová záznamová media.

Mikroskop se skládá ze čtyř základních částí: fyzikální část, elektronika, počítač, software. Ve fyzikální části mikroskopu vzniká obraz povrchu vzorku a je to také místo, kde vzniká a je formován a vychylován fokusovaný elektronový svazek, který dopadá na povrch zkoumaného vzorku. Fyzikální část obsahuje: tubus, komoru



s manipulátorem a detektory, vakuový systém. Elektronika mikroskopu zajišťuje napájení a ovládání fyzikální části mikroskopu a zesilování a předávání užitečných signálů počítači. Počítač a příslušný software jsou řídicí jednotkou celého mikroskopického systému.

Rastrovací elektronový mikroskop VEGA je typický vysokou rozlišovací schopností (3,5 nm) a možným zvětšením: 20 až 500 000. Další vlastností mikroskopu je jednoduchá příprava preparátu, ale složité pracovní zařízení.



*Obr. 12: Rastrovací elektronový mikroskop VEGA.*

Příprava preparátu spočívá v připevnění zkoumaného vzorku na pracovní stolek, na který je naprášena tenká vodivá vrstva (10 - 30 nm) většinou Au (nebo Ag, Cr, Al). Příprava vzorku se provádí v zařízení SCD 030.

Základní funkcí mikroskopu je získání zvětšeného obrazu zkoumaného objektu. Primární paprsek se pohybuje po řádcích po preparátu (rastruje) a vyrazí sekundární elektrony, které jsou snímány sondou, převáděny na videosignál a zobrazeny na obrazovce monitoru počítače s řídicím programem [35].

Rastrovací elektronový mikroskop (obr. 12) na Katedře textilních materiálů byl použit ke zkoumání povrchů různých druhů kompozitních materiálů a ke zjišťování případných nehomogenit na studovaných vzorcích. Zhotovené snímky jsou uvedeny v kapitole 4.1 a v příloze 1.

### **3.2.2 Obrazový analyzátor LUCIA G**

Obrazový analyzátor typu Lucia 32G verze 4.61 je softwarový systém firmy Laborating Imaging, který je široce využíván nejenom v textilní oblasti. Je schopen zpracovávat a analyzovat barevné nebo černobílé obrazy. Rozlišení obrazu je 1232 x 972 pixelů (obrazových bodů) a hloubka obrazu je 32 bitů na každý bod pro složky RGB. Tyto obrazy se uplatňují zejména při studiu struktury. Obrazová analýza poskytuje reprezentativní a reprodukovatelná data, která jsou typická pro studovanou strukturu a mají význam pro daný obor.

Typy obrazů:

### ***Binární obrazy***

Binární obrazy mají dvě možné hodnoty, 0 pro pozadí a maximální hodnotu 255 pro objekty a struktury. Používají se pro měření tvaru a velikosti.

### **Barevné obrazy**

V systému LUCIA, se barevné obrazy skládají ze tří složek, které představují intenzitu červené, zelené a modré složky. Hodnoty pixelů pro každou složku jsou v intervalu od 0 do 255. Pro systém LUCIA je to nejpřirozenější typ obrazu, sejmutý digitalizační kartou.

### **Šedé obrazy**

Šedé obrazy jsou obrazy odvozené. Hodnoty obrazových bodů (pixelů) se mění od 0 do 255, jsou však stejné pro všechny tři složky v každém obrazovém bodu. Šedé obrazy nejsou systému LUCIA vlastní, ale LUCIA je vytváří několika transformacemi, například separací složek z RGB reprezentace [36].

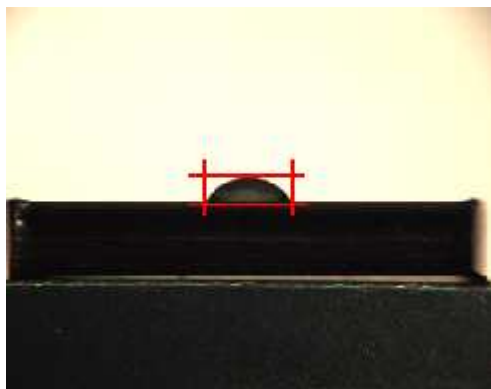
Stanovení výšky, průměru a úhlů smáčení kapek na vzorcích kompozitních materiálů bylo provedeno pomocí obrazového analyzátoru LUCIA G. Obraz nasnímaný pomocí kamery typu Basler A101 s makro zoomem byl zanesen do paměti počítače a následně bylo provedeno pomocí programu LUCIA G zpracování obrazu.

Jednotlivé kroky nastavení:

1. zapojení a nastavení kamery, zapojení světelného zdroje, nabídka MĚŘENÍ, volba SNÍMÁNÍ, zaostření na snímaný vzorek
2. nabídka MĚŘENÍ, volba KALIBRACE
3. nabídka OBRAZ, volba SNÍMÁNÍ
4. nabídka MĚŘENÍ, volba DÉLKA a ÚHEL
5. nabídka OBRAZ, volba ULOŽIT

Měření kontaktního úhlu na přístroji LUCIA G se provádělo pomocí projekce kapky. Na vyčištěný vzorek materiálu (příprava vzorků viz kapitola 3.1) se injekční stříkačkou postupně nakapalo několik kapek vedle sebe, které se poté proměřovaly. Zpracované obrazy na přístrojovém vybavení LUCIA G Katedry textilních materiálů

sloužily pro zjištění velikosti kapky (výška, průměr) a zejména pro měření kontaktních úhlů kapky (úhel zleva a zprava).



*Obr. 13: Měření výšky kapky – pomocí vodorovných rovnoběžek a měření průměru kapky – pomocí svislých rovnoběžek (na vzorku č. 6).*



*Obr. 14: Měření kontaktních úhlů zleva a zprava (na vzorku č. 6).*

### **3.2.3 Tenzometr KRÜSS K12**

Měřicí zařízení KRÜSS K12 je vyrobeno firmou Krüss v Hamburгу a je určeno k měření:

- povrchového napětí kapalin
- kontaktního úhlu – postupujícího (advancing) a ustupujícího (receding)
- výšky kapalinového menisku
- adsorpčních charakteristik (kapilární rychlost postupu kapaliny, hmotnost nasáté kapaliny)
- hustoty kapaliny

Tenzometr KRÜSS K12 je charakterizován vysokou přesností, automatizací měření postupu a času zpracování. Je určen pro přesné a plně automatické stanovení mezifázového a povrchového napětí kapalin. Přístroj je řízen programem K121, který lze využívat pouze pro plošné materiály nebo vlákna o průměru 0,1 mm [7, 18].

Podstatou celého zařízení jsou mikroelektronické váhy, které umožňují měřit hmotnost navzlínané kapaliny na zkoumaný vzorek. Z této hodnoty lze vypočítat sílu, která je potřebná na vytažení studovaného vzorku (či platinové destičky, kroužku) z kapaliny. Z hodnot sil jsou pak vyjádřené kontaktní úhly (tedy měření kontaktního úhlu), povrchové napětí kapalin (destičková, kroužková metoda). Na měření množství navzlínané kapaliny a její výšky na vzorku (v závislosti na čase) je založena adsorpční metoda.



*Obr. 15: Zařízení KRÜSS K12.*

Důležité je uvědomit si, že přístroj je velice citlivý na okolní vibrace, které mohou negativně ovlivnit výsledky měření. Nutné je zajistit maximální čistotu zkoumaných vzorků a nádob určených na měření [13, 18].

#### Měření povrchového napětí kapalin:

Wilhelmyho – nebo-li destičková metoda je založená na principu silových měření. Pomocí vertikálně zavěšené platinové destičky se měří tzv. Wilhelmyho smáčecí síla (destička se pomalu pohybuje směrem k hladině a poté je vtáhnuta do

kapaliny), která je rovna síle potřebné k vyzvednutí destičky do výchozí polohy. Jednotlivé kroky nastavení:

1. hlavní menu, aktivace volby METHOD
2. výběr měřicí metody PLATE METHOD
3. hlavní menu, aktivace volby PARAMETR
4. volba SAMPLE DETAILS
5. nastavení okna LIQUID – testovaná kapalina
6. volba PROCEDURE CONTROL
7. nastavení okna MAX. NO. POINTS – 10
8. hlavní menu, aktivace volby START
9. volba START + nastavení FILENAME (uložení pod vlastním názvem)

#### Měření smáčecí délky:

Nejdříve bylo nutné zjistit smáčený obvod vzorků. Pro toto měření byla použita plně smáčivá kapalina – n-hexan  $C_6H_{14}$ . Příprava vzorků viz kapitola 3.1. Jednotlivé kroky nastavení v programu K121:

1. hlavní menu, aktivace volby METHOD
2. výběr měřicí metody WETTED LENGHT
3. hlavní menu, aktivace volby PARAMETR
4. volba SAMPLE DETAILS
5. nastavení okna LIQUID – n-hexane  
SFT – 18,4 mN/m  
CONTACT ANGLE - 0°
6. hlavní menu, aktivace volby START
7. volba START + nastavení FILENAME (uložení pod vlastním názvem)

Další parametry byl již přednastaveny, proto je nebylo nutné pro měření měnit. Jako např. SENSITIVITY – 0,001 g, IMMERSION DEPTH – 3 mm (tedy hloubka ponoření destičky do kapaliny). Z měření se tedy získala smáčecí délka (obvod) zkoumaného vzorku, průběh měření bylo možno pozorovat na počítači v programu K21 – v grafu se závislostí WEIGHT [g] na IMMERSION DEPTH [mm].

#### Měření kontaktního úhlu:

Měření vycházelo z předchozího měření smáčecí délky. Jednotlivé výsledky smáčených obvodů vzorků byly zadávány do programu K21 společně s parametry kapaliny, ve které se dané úhly měřily. Jednotlivé kroky nastavení:

1. hlavní menu, aktivace volby METHOD
2. výběr měřicí metody CONTACT ANGLE
3. hlavní menu, aktivace volby PARAMETR
4. volba SAMPLE DETAILS
5. nastavení okna WETTED LENGHT – hodnota v [mm] z předchozího měření  
GEOMETRY – unknown  
LIQUID – kapalina, ve které byl vzorek smáčen (např. water)  
SFT – pro water (destilovanou vodu) 72,8 mN/m
6. hlavní menu, aktivace volby START
7. volba START + nastavení FILENAME (uložení pod vlastním názvem)

Přednastavené parametry: např. SENSITIVITY –  $5 \cdot 10^{-4}$  g, WAITING TIME AT TURNING POINT – 2 sec, IMMERSION DEPTH – 3 mm, CYCLES – 1. Z měření se získaly dvě hodnoty úhlů – advancing angle (postupujícího) a receding angle (ustupujícího). Pro následné výpočty je důležitější úhel postupující – tedy advancing angle.

## 4. VÝSLEDKY A JEJICH DISKUZE

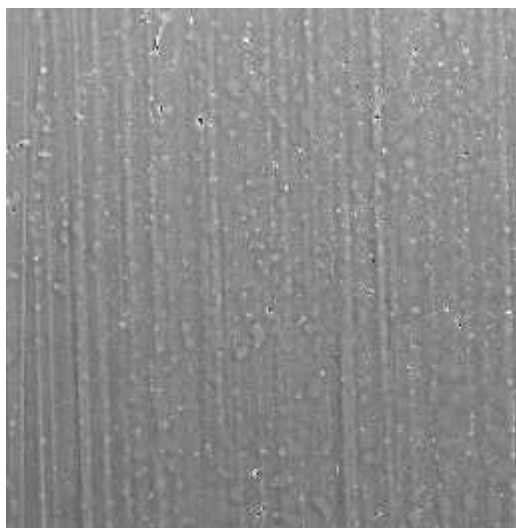
### 4.1 Vzhled povrchu studovaných materiálů

Všechny studované vzorky kompozitních materiálů byly pozorovány rastrovacím elektronovým mikroskopem VEGA. Vzorky byly nejdříve extrahovány v acetonu z důvodu odstranění nečistot na povrchu materiálu. Použitá zvětšení se pro jednotlivé vzorky lišila – nejčastěji použitá zvětšení byla 200x, 800x a 1500x (pro detailní snímky).

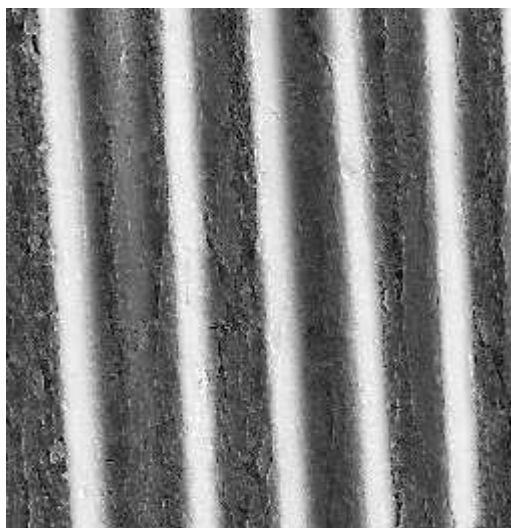
Pro lepší orientaci byly vzorky kompozitů rozděleny (dle druhu pryskyřice a vláken) na 4 skupiny:

1. skupina – vzorek č. 1, 4
2. skupina – vzorek č. 2, 3, 5, 6
3. skupina – vzorek č. 7, 9
4. skupina – vzorek č. 8, 10, 11

Obrázky v první skupině byly pořízeny při 200-násobném (vzorek č. 1) a 800-násobném (vzorek č. 4) zvětšení.



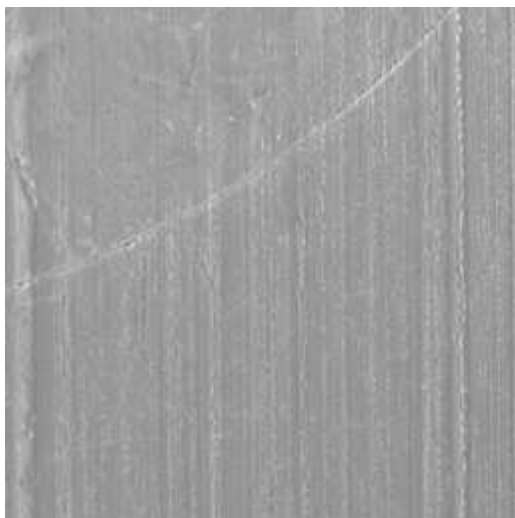
1



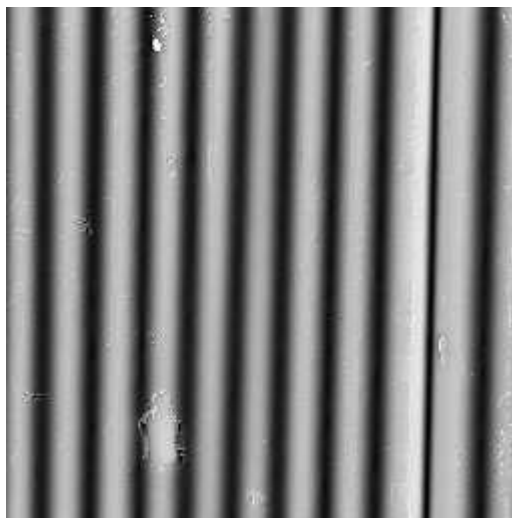
4

*Obr. 16: 1. skupina vzorků – vzorky 1 a 4.*

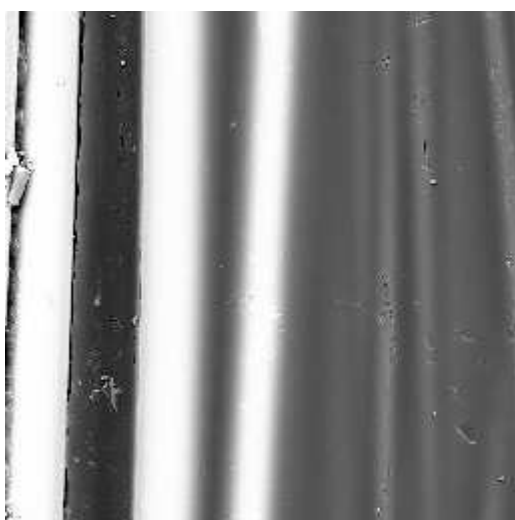
Snímky vzorků 2, 3, 5 byly pořízeny při 800-násobném zvětšení, poslední snímek 6 při 200-násobném zvětšení.



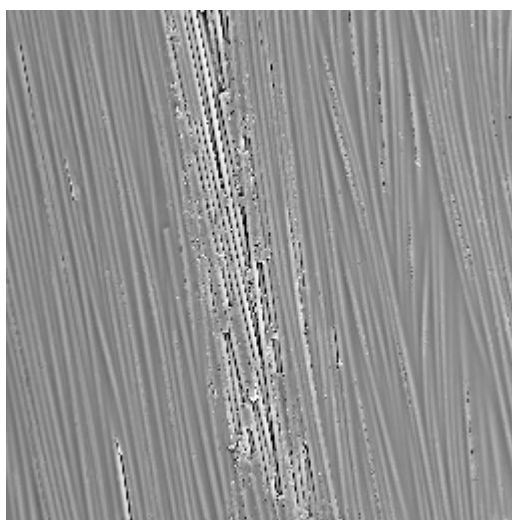
2



3



5

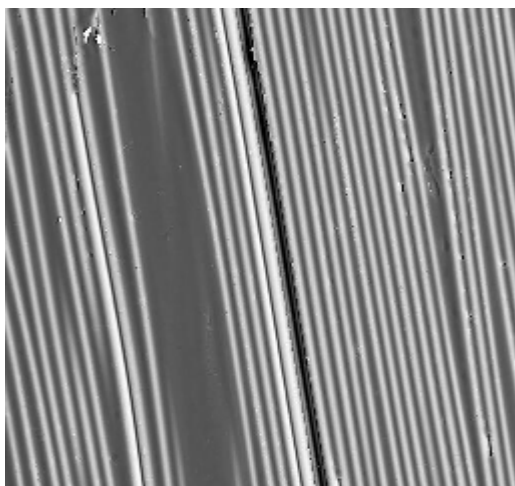


6

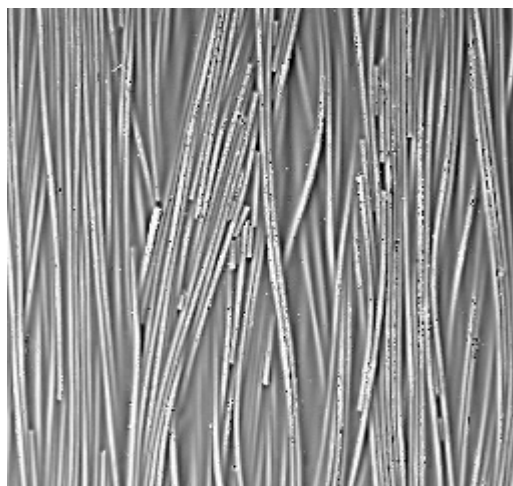
*Obr. 17: 2. skupina vzorků – vzorky 2, 3, 5 a 6.*

Ve třetí i čtvrté skupině byly všechny vzorky pořízeny při 200-násobném zvětšení. Detailní snímky všech jedenácti vzorků jsou uvedeny v příloze 1, snímky se zaměřují především na nerovnosti povrchu – póry v matrici, vyčnívající vlákna, popraskanou matrici či úseky s přetrženými vlákny.



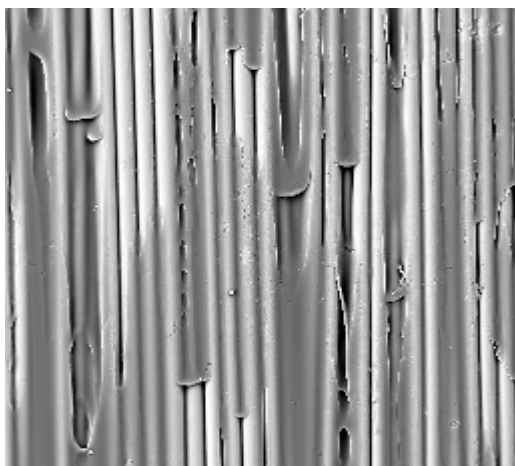


7



9

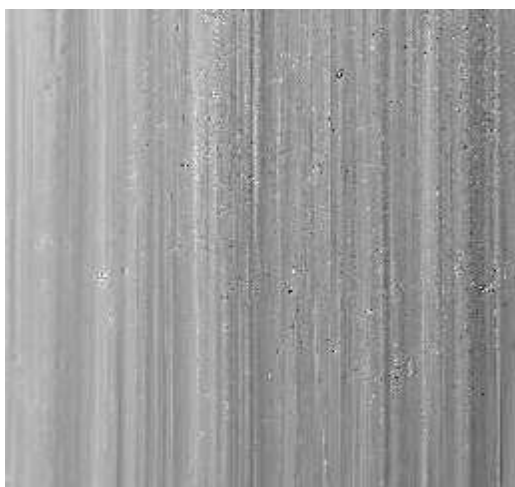
*Obr. 18: 3. skupina vzorků – vzorky 7 a 9.*



8



10



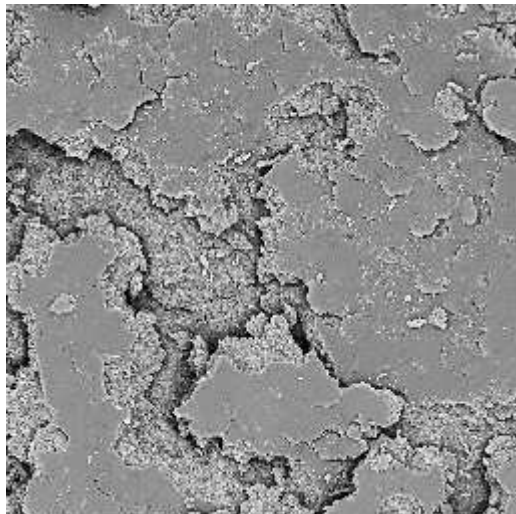
11

*Obr. 19: 4. skupina – vzorky 8, 10 a 11.*

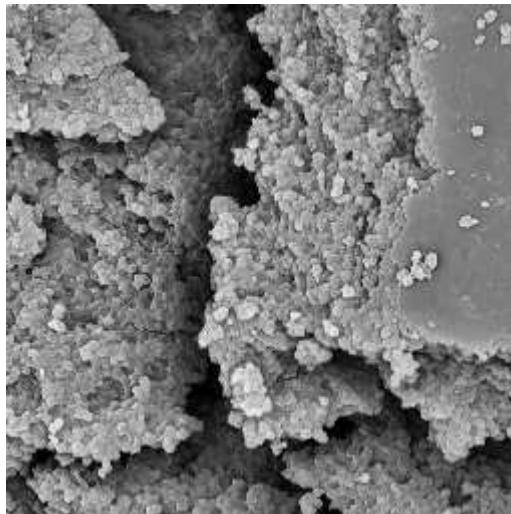
Na povrchu každého vzorku se vyskytují místa s více či méně poškozenou matricí, u některých je to méně patrné – zejména u vzorků bez vlákných přísad. Ve vzorcích s oběma typy vláken lze dobře rozeznat, která vlákna jsou uhlíková a která skleněná. Uhlíkové vlákno má menší průměr než-li vlákno skleněné. Má také typické rýhování na svém povrchu a na snímcích má tmavou barvu – kdežto skleněné vlákno se jeví jako bílé.

Reaktivita povrchu vzorků a tedy i struktura se na základě rady výrobce ověřila leptáním dichlormethanem a to na vzorku č. 1, 4, 10 a 11. Všechny vzorky se leptaly po dobu 5-ti minut, poté se jejich povrchy opět zkoumaly pod rastrovacím elektronovým mikroskopem.

Jediná viditelná změna je patrná na vzorku č. 1 (viz obr. 20) – je vidět typická struktura UP pryskyřice (= nenasycený polyester) s dostatečným množstvím LPA (aditiva o malých rozměrech). Povrch vzorku je tedy reaktivnější, pryskyřice obsahuje příměsi, které netvoří mezi polymery konkrétní vazby. To samozřejmě i ovlivňuje změnu povrchové energie materiálu.



(a)



(b)

*Obr. 20: Extrahovaný vzorek č. 1 – a) při 100-násobném zvětšení, b) při 1000-násobném zvětšení.*

## 4.2 Kontaktní úhel ze zařízení LUCIA G

Pracovní postup byl popsán v kapitole 3.2.2. Pomocí OA se odečítaly kontaktní úhly na daných vzorcích – a to smáčecí úhly čtyř druhů kapaliny, které se od sebe lišily různou hodnotou povrchového napětí. Zároveň byly pomocí zjištěných rozměrů kapky (výška a průměr kapky odečteny z OA) vypočítány kontaktní úhly a to s použitím vzorce (24) uvedeného v kapitole 2.5. Hodnoty těchto kontaktních úhlů jsou nižší než hodnoty úhlů odečtených z OA.

Větší význam pro další výpočty mají úhly vypočítané (proto dále uvedené výpočty vycházejí z hodnot těchto úhlů – přesněji z jejich kosinů; hodnoty odečtených kontaktních úhlů jsou v příloze 7 a výsledky výpočtů povrchových energií z těchto úhlů jsou uvedeny v příloze 11) a to zejména kvůli menší nepřesnosti v odečtení hodnot  $h$  a  $d$ , ze kterých se úhel počítal. Při odečítání kontaktního úhlu z OA dochází k větším nepřesnostem – prokládání tečny ku kapce je zatíženo větší chybou. Významnou roli hraje i nepřesnost lidského oka (dochází k tzv. prahování okrajů).

V příloze 6 jsou snímky všech jedenácti vzorků, kdy na každém z nich jsou vedle sebe všechny 4 druhy kapek – tedy kapka destilované vody, glycerinu, formamidu a ethylenglykolu. Je zřejmé, že zajistit stejné objemy kapek je velmi obtížné, zvláště, když kapka s postupujícím časem mění svůj tvar (více se rozestírá po povrchu vzorku, zmenšuje se tedy výška kapky a také smáčecí úhel). Proto jsou snímky pouze ilustrativní.

Na každý vzorek se během experimentu „nakapalo“ celkem 30 kapek každé ze čtyř kapalin. Což znamená, že pro statistická vyhodnocení bylo k dispozici 30 hodnot kontaktních úhlů vypočítaných a 60 odečtených hodnot úhlů (úhel zprava a zleva).

vzorek	kapalina	$\bar{x}$	s	IS
1	destilovaná voda	0,2461	0,0629	0,2236 – 0,2686
	glycerin	0,3903	0,0766	0,3629 – 0,4177
	formamid	0,5368	0,1058	0,4989 – 0,5747
	ethylenglykol	0,5688	0,0361	0,5559 – 0,5817
2	destilovaná voda	0,0669	0,0766	0,0395 – 0,0943
	glycerin	0,2874	0,0504	0,2694 – 0,3054
	formamid	0,4099	0,0418	0,3949 – 0,4249
	ethylenglykol	0,5503	0,0351	0,5377 – 0,5629
3	destilovaná voda	0,2385	0,1084	0,1997 – 0,2773
	glycerin	0,3487	0,0740	0,3222 – 0,3752
	formamid	0,5432	0,0676	0,5190 – 0,5674
	ethylenglykol	0,6276	0,0477	0,6105 – 0,6447

vzorek	kapalina	$\bar{x}$	s	IS
4	destilovaná voda	0,1526	0,0930	0,1193 – 0,1859
	glycerin	0,3049	0,0737	0,2785 – 0,3313
	formamid	0,5706	0,0813	0,5415 – 0,5997
	ethylenglykol	0,6401	0,0573	0,6196 – 0,6606
5	destilovaná voda	0,0859	0,2380	0,0007 – 0,1711
	glycerin	0,3420	0,0824	0,3318 – 0,3522
	formamid	0,5715	0,0602	0,5500 – 0,5930
	ethylenglykol	0,6393	0,0579	0,6186 – 0,6600
6	destilovaná voda	0,1165	0,0774	0,0888 – 0,1442
	glycerin	0,3881	0,0764	0,3608 – 0,4154
	formamid	0,6056	0,0619	0,5835 – 0,6277
	ethylenglykol	0,6447	0,0225	0,6366 – 0,6528
7	destilovaná voda	0,1877	0,0962	0,1533 – 0,2221
	glycerin	0,3361	0,0429	0,3207 – 0,3515
	formamid	0,5597	0,0700	0,5346 – 0,5848
	ethylenglykol	0,6400	0,0344	0,6277 – 0,6523
8	destilovaná voda	0,1791	0,0853	0,1486 – 0,2096
	glycerin	0,3509	0,0542	0,3315 – 0,3703
	formamid	0,5940	0,0389	0,5801 – 0,6079
	ethylenglykol	0,6602	0,0349	0,6477 – 0,6727
9	destilovaná voda	0,1349	0,1373	0,0858 – 0,1840
	glycerin	0,2900	0,0624	0,2677 – 0,3123
	formamid	0,5299	0,0347	0,5175 – 0,5423
	ethylenglykol	0,6080	0,0381	0,5944 – 0,6216
10	destilovaná voda	0,0676	0,1019	0,0311 – 0,1041
	glycerin	0,2433	0,0558	0,2233 – 0,2633
	formamid	0,4420	0,0527	0,5175 – 0,5423
	ethylenglykol	0,5463	0,0856	0,5157 – 0,5769
11	destilovaná voda	0,1937	0,1234	0,1496 – 0,2378
	glycerin	0,2970	0,0851	0,2665 – 0,3275
	formamid	0,4733	0,0816	0,4441 – 0,5025
	ethylenglykol	0,5814	0,0606	0,5597 – 0,6031

*Tabulka 4: Průměrné hodnoty, směrodatné odchylky a 95 %-ní intervaly spolehlivosti kosinů kontaktních úhlů z OA LUCIA G (získané výpočtem).*

### 4.3 Kontaktní úhel z přístroje KRÜSS K12

Pro měření kontaktních úhlů na tenzometru nebyly k dispozici dostatečně vhodné rozměry vzorků. Obvody vzorků vzhledem k jejich průřezu byly malé, tedy pro přístroj nevhodné. Hodnoty kontaktních úhlů vycházely výrazně vyšší než-li kontaktní úhly vypočtené i odečtené z OA. Měření lze proto považovat spíše za doplňkové.

Pro experiment bylo nutné vybrat co nejslabší vzorky – tedy vzorek č. 4, 6, 7, 8 a 9. Jednotlivé kroky měření jsou uvedeny v kapitole 3.2.3.

vzorek	smáčecí délka [mm]
4	26,709
6	26,629
7	26,719
8	26,976
9	25,722

*Tabulka 5: Hodnoty smáčecích délek vzorků v plně smáčivé kapalině – n-hexanu.*

kapalina	$\gamma_L$ [mN/m]
destilovaná voda	72,8
glycerin	63,4
formamid	53
ethylenglykol	47,7

*Tabulka 6: Povrchové napětí kapalin změřené Wilhelmyho metodou.*

Pro výpočty povrchové energie se používá postupující (advancing) kontaktní úhel, který charakterizuje nerovnovážné soustavy a je vhodným parametrem pro výpočet povrchové energie [18]. Kosiny úhlů a ukázky grafů z tenzometru jsou uvedeny v příloze 5.

## 4.4 Určení povrchové energie

K určení povrchové energie kompozitních materiálů byly použity hodnoty kontaktních úhlů získaných z OA LUCIA G.

Některé hodnoty povrchových napětí kapalin se liší od hodnot používaných při měření na tenzometru (viz. tabulka 7). Pracovalo se při jiné teplotě (25°C) než při měření na KRÜSSU (20°C).

Ve všech metodách se počítalo s kosiny kontaktních úhlů – úhly tedy musely být nejdříve na kosiny převedeny a to jednoduchým matematickým výpočtem. Poté se postupovalo podle příslušné metody – tedy dle daných matematických výrazů. Všechny výpočty a grafy byly prováděny v programu Microsoft Excel, u metody van Osse byl pro časovou i výpočetní náročnost použit matematický program Mathcad 2000.

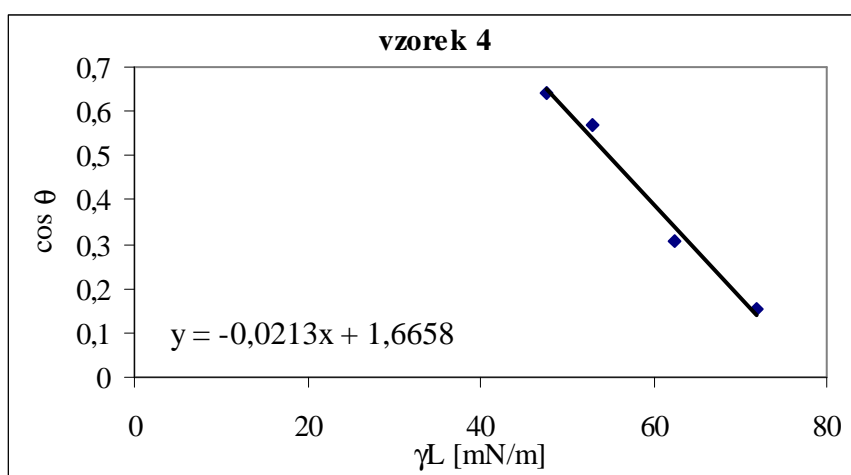
V Zismanově a Kaelbleho metodě se výsledné hodnoty povrchových napětí počítaly z rovnice lineární regrese – grafy s regresními přímkami jsou uvedeny v příslušných kapitolách a přílohách.

kapalina	$\gamma_L$ [mN/m]	$\eta$ [mPas]
destilovaná voda	71,81	1
glycerin	62,5	1490
formamid	53	3,764
ethylenglykol	47,7	19,9

Tabulka 7: Povrchové napětí a dynamická viskozita kapalin.

#### 4.4.1 Zismanova metoda

Určení kritické povrchové energie  $\gamma_c$  vychází ze závislosti kosinu kontaktního úhlu  $\theta$  na povrchovém napětí kapaliny  $\gamma_L$ . Zisman předpokládá, že tato závislost má lineární charakter. Postup zpracování Zismanova grafu je uveden v kapitole 2.6.1. Po proložení regresní přímkou grafem, získáme rovnici přímkou ve tvaru:  $y = -0,0213x + 1,6658$  (rovnice pro vzorek č. 4), do které když za  $y$  dosadíme číslo 1, získáme hodnotu kritické povrchové energie  $\gamma_c$ , ( $\gamma_c = x$ ). V tomto případě se tedy  $\gamma_c = 31,26$  mN/m. Zismanovy grafy pro ostatní vzorky jsou uvedeny v příloze 3.



Graf 1: Příklad určení kritické povrchové energie podle Zismana.

vzorek	$\gamma_c$ [mN/m]
1	17,96
2	23,60
3	24,99
4	31,26
5	33,52
6	33,72
7	29,34
8	32,06
9	28,78
10	24,91
11	20,89

*Tabulka 8: Kritické povrchové energie podle Zismanova.*

#### 4.4.2 Metoda Girifalcova a Goodova

Kritickou povrchovou energii lze na základě známých hodnot povrchového napětí kapaliny a kontaktního úhlu určit z rovnice (30) na straně č. 28.

Jelikož jsme měli k dispozici čtyři modelové kapaliny, tak jsme získali čtyři hodnoty kritických povrchových energií pro každý materiál. Výsledná hodnota povrchové energie pak byla stanovena aritmetickým průměrem z těchto čtyř hodnot.

vzorek	$\gamma_c \pm s$ [mN/m]
1	29,68 $\pm$ 1,06
2	25,33 $\pm$ 0,70
3	29,78 $\pm$ 1,13
4	28,81 $\pm$ 1,12
5	28,52 $\pm$ 1,37
6	29,73 $\pm$ 0,89
7	29,38 $\pm$ 0,91
8	30,00 $\pm$ 0,80
9	27,74 $\pm$ 0,98
10	25,17 $\pm$ 1,01
11	27,61 $\pm$ 1,27

*Tabulka 9: Kritické povrchové energie podle Girifalca a Gooda.*

Další možností výpočtu kritické povrchové energie  $\gamma_c$  je použití rovnice (28) na straně č. 28, která vznikla spojením Zismanova a Wu-ova vztahu. Jelikož byly použity

méně smáčivé kapaliny – díky čemuž rovnice nedávala reálné výsledky, tak se podle této metody v práci nepostupovalo.

#### 4.4.3 Neumannova metoda

Pro výpočet povrchové energie byla použita rovnice (10) na straně č. 20, která byla položena rovna nule. Byly vytvořené nasimulované hodnoty povrchové energie v předpokládaném rozsahu hodnot po 0,1 mN/m a následným postupným dosazováním za  $\cos\theta$  pro jednotlivé vzorky s příslušnými modelovými kapalinami. Povrchová energie byla určena vyjádřením závislosti mezi  $\gamma_s$  a  $\cos\theta$ . Tam, kde došlo k přechodu mezi zápornou a kladnou hodnotou kosinu úhlu smáčení, byla nalezena hodnota povrchové energie. K dispozici byly čtyři hodnoty povrchové energie pro každý vzorek díky čtyřem modelovým kapalinám, výsledné hodnoty byly proto opět stanoveny aritmetickým průměrem a jsou uvedeny v tabulce 10.

vzorek	$\gamma_s \pm s$ [mN/m]
1	$34,68 \pm 0,85$
2	$31,00 \pm 0,69$
3	$34,78 \pm 1,10$
4	$34,90 \pm 1,10$
5	$33,73 \pm 1,20$
6	$34,73 \pm 0,87$
7	$34,48 \pm 0,70$
8	$34,98 \pm 0,78$
9	$33,10 \pm 0,96$
10	$30,85 \pm 0,79$
11	$32,98 \pm 1,11$

Tabulka 10: Povrchové energie podle Neumanna.

#### 4.4.4 Kaelbleho metoda

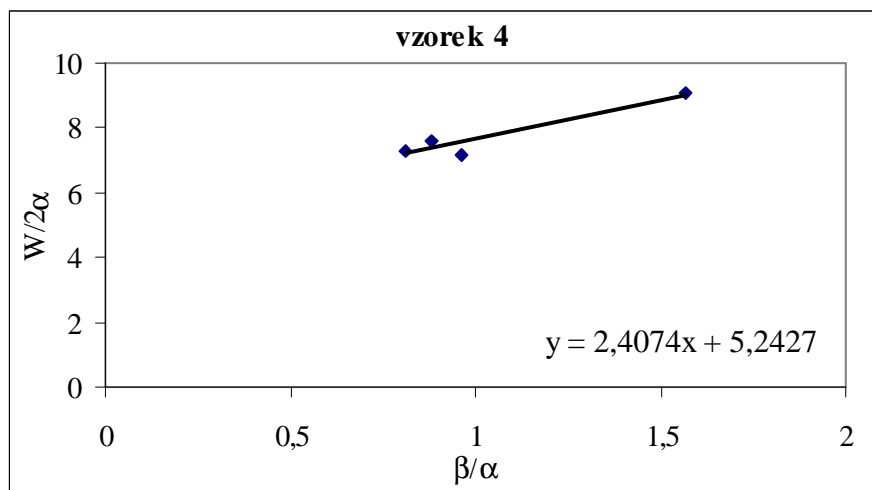
K určení povrchové energie dle Kaelbleho a kol. bylo nutné vyjádřit pomocí jednotlivých složek kapalných fází a adhezní práce (tabulka 11) mocninné kořeny disperzních a polárních složek  $\gamma_{SV}$  a  $\gamma_{LV}$  ze vztahů (31 – 35) na straně č. 29, ze kterých byl sestaven graf (graf 2), zbytek grafů viz. příloha 4. Z výsledné rovnice přímky vytvořené lineární regresí byly vyjádřeny disperzní a polární složky pevných fází, jejich součtem byla získána povrchová energie pevné látky.

vzorek	kapalina	$W_A$ [Jm <sup>-2</sup> ]	$\beta_L/\alpha_L$	$W_A/2\alpha_L$
1	destilovaná voda	89,48	1,57	9,81



	glycerin	86,89	0,96	7,62
	formamid	81,45	0,88	7,43
	ethylenglykol	74,83	0,81	6,98
2	destilovaná voda	76,61	1,57	8,40
	glycerin	80,46	0,96	7,06
	formamid	74,72	0,88	6,82
	ethylenglykol	73,95	0,81	6,90
3	destilovaná voda	88,94	1,57	9,75
	glycerin	84,29	0,96	7,39
	formamid	81,79	0,88	7,46
	ethylenglykol	77,64	0,81	7,24
4	destilovaná voda	82,77	1,57	9,08
	glycerin	81,56	0,96	7,15
	formamid	83,24	0,88	7,60
	ethylenglykol	78,23	0,81	7,30
5	destilovaná voda	77,98	1,57	8,55
	glycerin	83,88	0,96	7,36
	formamid	83,29	0,88	7,60
	ethylenglykol	78,19	0,81	7,29
6	destilovaná voda	80,18	1,57	8,79
	glycerin	86,76	0,96	7,61
	formamid	85,10	0,88	7,76
	ethylenglykol	78,45	0,81	7,32
7	destilovaná voda	85,29	1,57	9,35
	glycerin	83,51	0,96	7,33
	formamid	82,66	0,88	7,54
	ethylenglykol	78,23	0,81	7,30
8	destilovaná voda	84,67	1,57	9,28
	glycerin	84,43	0,96	7,41
	formamid	84,48	0,88	7,71
	ethylenglykol	79,19	0,81	7,39
9	destilovaná voda	81,50	1,57	8,94
	glycerin	80,63	0,96	7,07
	formamid	81,08	0,88	7,40
	ethylenglykol	76,70	0,81	7,16
10	destilovaná voda	76,66	1,57	8,41
	glycerin	77,71	0,96	6,82
	formamid	76,43	0,88	6,97
	ethylenglykol	73,76	0,81	6,88
11	destilovaná voda	85,72	1,57	9,40
	glycerin	81,06	0,96	7,11
	formamid	78,08	0,88	7,12
	ethylenglykol	75,43	0,81	7,04

*Tabulka 11: Vyjádření mocninných kořenů disperzních a polárních složek  $\gamma_{SV}$ ,  $\gamma_{LV}$  a adhezní práce potřebné pro výpočet povrchové energie podle Kaelbleho.*



Graf 2: Příklad určení povrchové energie podle Kaelbleho pro vzorek č. 4.

vzorek	$\gamma_s^d$ [mN/m]	$\gamma_s^p$ [mN/m]	$\gamma_s \pm s$ [mN/m]
1	17,22	13,04	$30,26 \pm 1,05$
2	25,65	4,48	$30,13 \pm 0,72$
3	19,14	11,55	$30,69 \pm 1,14$
4	27,49	5,80	$33,29 \pm 1,12$
5	36,00	2,60	$38,60 \pm 1,35$
6	35,80	3,20	$39,00 \pm 0,90$
7	24,57	7,67	$32,24 \pm 0,89$
8	28,10	6,29	$34,39 \pm 0,80$
9	25,90	5,86	$31,76 \pm 0,93$
10	25,21	4,54	$29,75 \pm 0,97$
11	17,75	10,72	$28,47 \pm 1,14$

Tabulka 12: Složky povrchové energie  $\gamma_s^d$ ,  $\gamma_s^p$  a výsledné povrchové energie  $\gamma_s$  podle Kaelbleho.

#### 4.4.5 Metoda van Osse

K řešení této metody lze použít tři rovnice o třech neznámých. V rovnicích vystupují jako známé veličiny hodnoty povrchových napětí kapalin a kontaktních úhlů, respektive adhezních prací  $W_A$  a hodnoty  $\gamma_L^d, \gamma_L^+, \gamma_L^-$ . V této metodě se vycházelo z rovnice (9) na straně č. 19, ve které se levá strana rovnice rovná  $W_A$ . Po úpravě vztahu na rovnici (38) na straně 30, získáme tři neznámé hodnoty  $x, y, z$ . Známé hodnoty  $\gamma_L^d, \gamma_L^+, \gamma_L^-$  si označíme jako parametry  $a, b, c$  a to s příslušnými indexy (č. 1 – pro destilovanou vodu, č. 2 – pro glycerin a č. 3 – pro ethylenglykol). Metoda se počítala

v programu Mathcad a to dosazováním příslušných hodnot do tří rovnic o třech neznámých:

$$\frac{W_{A1}}{2} = a_1x + b_1y + c_1z \quad (39)$$

$$\frac{W_{A2}}{2} = a_2x + b_2y + c_2z \quad (40)$$

$$\frac{W_{A3}}{2} = a_3x + b_3y + c_3z. \quad (41)$$

Za hodnoty  $a$ ,  $b$ ,  $c$  se dosazovala data jednak z postupu van Osse, dále data podle Della Volpeho a Siboniho a také data dle Lee-ho [39, 40, 41]. Postup podle Della Volpeho a Siboniho jako jediný poskytoval reálné výsledky, tato metoda vychází z toho, že destilovaná voda je kyselejší povahy – je tedy více Lewisovou kyselinou než-li bází. U zbylých dvou postupů jediné reálné výsledky vycházely u vzorku č. 6 – u ostatních vzorků vycházel vždy alespoň jeden kořen rovnice záporně.

Program Mathcad vypočítal složky  $x$ ,  $y$  a  $z$ . Konečnou povrchovou energii  $\gamma_s$  jsme získali dosazením do rovnice:

$$\gamma_s = x^2 + 2yz, \quad (42)$$

kde  $x^2 = \gamma_s^d$  a  $2yz = \gamma_s^{AB}$ ,  $y^2$  vyjadřuje bazicitu povrchu a  $z^2$  aciditu povrchu.

kapalina	parametr	van Oss	Della Volpe, Siboni	Lee
destilovaná voda	$a_1$	4,669	4,669	4,669
	$b_1$	5,050	8,062	5,848
	$c_1$	5,050	3,162	4,359
glycerin	$a_2$	5,831	5,865	5,831
	$b_2$	1,980	4,111	2,302
	$c_2$	7,580	3,592	6,519
ethylenglykol	$a_3$	5,385	5,604	5,385
	$b_3$	1,380	1,257	1,612
	$c_3$	6,860	6,519	5,899

Tabulka 13: Rozdílné hodnoty parametrů  $a$ ,  $b$ ,  $c$  pro všechny tři postupy. Výpočty byly prováděny ze tří vybraných modelových kapalin (formamid nebyl použit).

vzorek	$\gamma_s \pm s$ [mN/m]		
	van Oss	Della Volpe, Siboni	Lee

1	-	$33,93 \pm 1,82$	-
2	-	$32,74 \pm 1,02$	-
3	-	$29,07 \pm 1,90$	-
4	-	$28,09 \pm 1,40$	-
5	-	$37,01 \pm 2,40$	-
6	40,17	$41,96 \pm 1,56$	39,77
7	-	$29,75 \pm 1,60$	-
8	-	$31,46 \pm 1,50$	-
9	-	$27,86 \pm 1,69$	-
10	-	$27,12 \pm 1,80$	-
11	-	$26,65 \pm 2,06$	-

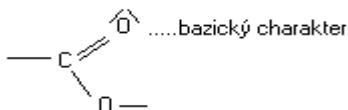
Tabulka 14: Výsledné povrchové energie  $\gamma_s$  podle van Osse.

vzorek	$y^2$	$z^2$
1	4,37	0,23
2	1,61	0,40
3	4,80	2,02
4	3,10	2,46
5	1,28	0,44
6	1,30	0,07
7	3,53	1,88
8	3,03	1,61
9	2,96	2,04
10	2,16	1,42
11	4,49	2,28

Tabulka 15: Výpočty acidobazických složek,  $y^2$  vyjadřuje bazicitu a  $z^2$  aciditu povrchu materiálu.

Ve všech případech je bazická složka větší, což odpovídá struktuře PES, lze také tvrdit, že polymer je dobře zesíťovaný a k povrchu materiálu se dostávají jen kyslíkové atomy. Na povrchu proto nejsou kyselé vodíky – tedy OH skupiny.

typická skupina v PES:



U vzorků č. 5 a 6 jsou acidobazické složky nižší tím, že převládají disperzní síly, nebo-li mají charakter s větším podílem disperzních sil – to je způsobeno vyztužením podstatně jemnějšími vlákny (uhlíkovými vlákny).

#### 4.5 Zhodnocení použitých metod pro výpočet povrchové energie

Nelze jednoznačně určit, která z předchozích metod na výpočet povrchové energie je pro tuto práci nejvhodnější. Všechny metody obsahují jisté nedostatky:

**Zismanova metoda** – sám Zisman vždy zdůrazňoval, že  $\gamma_c$  není povrchová energie, ale pouze empirickým parametrem, který popisuje blížíci se hodnotu k povrchové energii, Wu uvedl, že hodnoty povrchových napětí dle Zismana jsou soustavně o 10 – 15% nižší než povrchová energie [42], což dokazuje i tato práce.

**Girifalco – Goodova metoda** – metodu nelze použít pro příliš polární povrchy.

**Neumannova metoda** – nevýhodou této metody je, že se také nedá použít pro příliš polární povrchy materiálů jako v metodě předchozí.

Obě tyto metody se však použily, neboť zkoumané vzorky měření vyhovovaly.

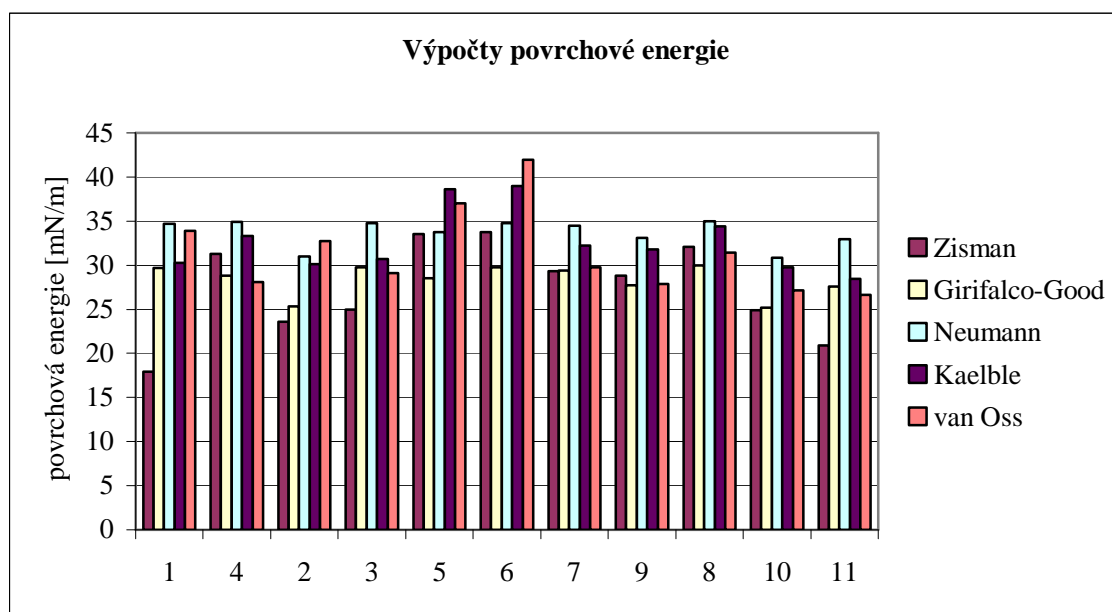
**Kaelbleho metoda** – její výhodou je, že povrchovou energii rozkládá již na dvě složky (na disperzní a polární), ale toto rozdělení dostatečně nevystihuje charakter všech možných kapalin, se kterými by materiál (včetně mezifází) mohl přijít do styku. Lze ovšem udělat jistou předpověď, zda budou některé systémy narušovány danými kapalinami [43]. Vzhledem k tomu, že donor-akceptorové interakce jsou poměrně intenzivně studovány teoretickou chemií, je možné podíly jednotlivých povrchů kvantifikovat a zároveň na základě jejich rozboru předpovídat pevnost vazby mezi vlákny a pojivy s větší pravděpodobností, než dávaly dřívější postupy [6].

**Metoda van Osse** – teoreticky je tato metoda z výše uvedených metod nejlepší, ale problém je v číselných hodnotách jednotlivých složek, kdy každý z postupů používá jiné hodnoty (viz. kapitola 4.4.5). Ing. Kloubek v literatuře [44] uvádí, že přesnost výpočtů podle van Osse závisí právě na hodnotách dosazovaných složek.

skupina vzorků	vzorek	$\gamma_c$ [mN/m]		$\gamma_s$ [mN/m]		
		Zisman	Girifalco-Good	Neumann	Kaelble	van Oss

1	1	17,96	29,68	34,68	30,26	33,93
	4	31,26	28,81	34,90	33,29	28,09
2	2	23,60	25,33	31,00	30,13	32,74
	3	24,99	29,78	34,78	30,69	29,07
	5	33,52	28,52	33,73	38,60	37,01
	6	33,72	29,73	34,73	39,00	41,96
3	7	29,34	29,38	34,48	32,24	29,75
	9	28,78	27,74	33,10	31,76	27,86
4	8	32,06	30,00	34,98	34,39	31,46
	10	24,91	25,17	30,85	29,75	27,12
	11	20,89	27,61	32,98	28,47	26,65

Tabulka 16: Výsledné povrchové energie všech metod roztríděné podle skupin, (v metodě dle van Osse jsou uvedeny pouze výsledky z postupu Della Volpeho a Siboniho).



Graf 3: Sloupcový graf povrchových energií pro tabulku 16; vzorky seřazeny podle skupin.

Z experimentu a výsledků povrchových energií je zřejmá podobnost mezi všemi jedenácti vzorky (viz. tabulka 16 a graf 3). Rozdíly nejsou příliš velké. Nejvyšší hodnoty povrchových energií však lze považovat u vzorků č. 5 a 6. Dané uspořádání těchto kompozitních materiálů tvoří povrch nepatrně aktivnější oproti ostatním vzorkům.

Domnívám se, že kompozity, které jsou vyztužené skleněnými a uhlíkovými vlákny, jsou ovlivňovány ve větší míře samotnými vlákny než materiálem, který tvoří

matrici – což vyplývá z objemového podílu vláken (65 %) v daných kompozitech. U vzorků č. 5 a 6 je matricovým prekurzorem směs nenasycené polyesterové pryskyřice s obsahem styrenu 34 % (její  $\gamma_s$  se pohybuje přibližně okolo hodnoty 32 mN/m). Celková povrchová energie těchto dvou vzorků se pravděpodobně přibližuje hodnotě povrchové energie uhlíkového vlákna, která je vyšší než hodnota energie samotné matrice. To dokazují naměřené hodnoty zejména u vzorku č. 6, který je vyztužen pouze uhlíkovým vláknem ( $\gamma_s = 46 - 56$  mN/m). Zjištěná hodnota tohoto vzorku dle metody van Osse odpovídá hodnotě  $\gamma_s = 41,96$  mN/m.

U vláken skleněných záleží hodnota energie na povrchové úpravě, která se dělá tak, aby jejich povrchová energie odpovídala hodnotě povrchové energie pryskyřice (matrice) a to z toho důvodu, aby mezi těmito dvěma složkami vznikla co nejlepší vazba – tedy vazba co nejméně napadnutelná okolními vlivy. Napadení vazeb připadá pouze v úvahu tehdy, když je povrch materiálu poškozený (póry, trhliny apod.), pokud neuvažujeme např. extrahování v chemikálii, která s daným povrchem reaguje, např. s dichlormethanem, jak bylo v experimentu vyzkoušeno – viz. kapitola 4.1.

Závěrem lze říci, že výsledné povrchové energie daných materiálů jsou podobné s výsledky předchozích měření, např. v porovnání s naměřenými hodnotami Ing. Janczuka [45], který uvádí hodnotu povrchového napětí PET 38,3 mN/m.

## 5. ZÁVĚR

Tato diplomová práce se zabývala studiem povrchové energie vlákněných kompozitů. Studovaným materiálem bylo jedenáct druhů kompozitů – se skleněnými a uhlíkovými vlákny a různým složením pryskyřice (nejčastěji z PES). Řadu modelových kapalin, pomocí kterých se měřil kontaktní úhel, tvořily destilovaná voda, glycerin, formamid a ethylenglykol.

Kontaktní úhel se měřil na OA LUCIA G tzv. „kapkovou“ statickou metodou. Zároveň bylo vyzkoušeno i měření dynamickou metodou a to na tenzometru KRÜSS K12. Povrch materiálů byl zkoumán na elektronovém rastrovacím mikroskopu VEGA.

Na základě povrchových energií zjištěných ze smáčení povrchů modelovými kapalinami lze konstatovat, že se všech jedenáct vzorků navzájem podobá, tedy mají přibližně stejně aktivní povrch. Průměrná hodnota jejich povrchové energie se pohybuje okolo 35 mN/m, což je srovnatelné s hodnotou 38,3 mN/m naměřené Ing. Janczukem.

Teoretická úvaha o tom, že čím je větší hodnota povrchové energie modelové kapaliny, tím více by měl být smáčecí úhel větší – tedy jeho kosinus menší, se potvrdila. Zároveň platí, že čím větší je hodnota povrchové energie materiálu, tak tím je povrch reaktivnější a lépe se smáčí.

Z experimentu je dále zřejmé, že výsledky kosinů smáčecích úhlů byly ovlivněny řadou faktorů: bodem varu modelových kapalin (nejlépe se pracovalo s glycerinem, jelikož má vysokou hodnotu bodu varu, tak se během měření neodpařoval), délkou jednotlivých měření (tedy čas mezi nakápnutím kapaliny a nasnímáním obrazu v OA), nekonstantním objemem kapek, teplotou okolí, čistotou vzorku, drsností povrchu a v neposlední řadě také lidským faktorem při samotném odečítání kontaktních úhlů ze snímku. Doporučuji používat kapaliny s vyšší viskozitou, protože může zajistit lepší stálost tvaru kapek.

Další odchylky v měření vznikly ve statistickém zpracování kosinů kontaktních úhlů, v některých případech a to při smáčení destilovanou vodou byl úhel větší než 90°, tedy jeho kosinus byl záporný, což ovlivnilo průměrné hodnoty a hodnoty směrodatných odchylek.

Povrchovou energii jsem v této práci počítala pomocí pěti početních metod – podle Zismana, Girifalca-Gooda, Neumanna, Kaelbleho a van Osse. Existuje však spousta dalších metod, které se od sebe liší mírou použitelnosti pro daný problém. Vývoj a výzkum v oblasti zjišťování povrchové energie neustále postupuje. Metody jsou mezi sebou posuzovány, dále zdokonalovány, jsou prohlubovány počty experimentálních měření, získáváme nová data, poznatky a závěry. Jako novinku lze uvést ADSA (axisymmetric drop shape analysis = analýza osově souměrného tvaru kapky) Della Volpeho a Siboniho a mnohých dalších, kteří při tomto způsobu měření vycházejí z metody Zismana [46].

Pro další práce bych proto doporučovala rozšířit jak řadu modelových kapalin (zejména s vyšším bodem varu a vyšší viskozitou), tak i množství metod pro výpočet povrchové energie materiálu.



Dále by bylo vhodné pro měření kontaktních úhlů zajistit neměnné podmínky během měření – konstantní teplotu, stále shodné složení modelových kapalin, čistotu vzorků a zejména zajistit přesné dávkování objemů kapek – tedy mikrodávkovací zařízení, které např. obsahuje zařízení Automatic syringe tool od firmy Ramé-hart, Inc. [7]. Pro měření na vzorcích používané v této práci by byl vhodný přístroj Tensiometr K14 od firmy Krüss, který je schopný měřit silné a drsné vzorky.

Výroba kompozitních materiálů neustále roste – a to i v České republice, kdy se za poslední rok vyprodukovalo přes více jak 22 500 tun kompozitů [47]. Také z tohoto důvodu je proto zapotřebí získávat stále nové a nové informace o nových procesech, aplikacích a také se snažit zapojit do výzkumu a do vývoje v oblasti kompozitů – příležitostí by mohl být i letošní vstup do EU.

Doufám, že má práce bude alespoň malým příspěvkem v této oblasti.

## 6. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Bareš, R. A.: Kompozitní materiály. SNTL, Praha 1988.
- [2] <http://www.reinforcedplastics.com>
- [3] <http://www.prefa.cz/kompmaterialy.php>
- [4] <http://composite.about.com/>
- [5] Čech, V.: Řízená mezifáze v dlouhovláknových polymerních kompozitech. Vyztužené plasty – Karlovy Vary 1999.
- [6] Grégr, J., Rousová, R.: Charakterizace povrchu uhlíkových vláken. Vyztužené plasty – Karlovy Vary 1999.
- [7] Semanová, G.: Studium smáčení speciálních vláken. DP, KNT TUL 2002.
- [8] Daďourek, K.: Povrchová energie, povrchové napětí a adhezní síly. Seminář o uhlíkových materiálech, KTM FT TUL, Liberec 1998.
- [9] Šašalová, M.: Možnosti použití kompozitních materiálů v automobilovém průmyslu. DP, FT + FM TUL 2001.
- [10] Agarwal, B. D., Broutman, L. J.: Vláknové kompozity. SNTL, Praha 1987.
- [11] Grégr, J.: Povrchové vlastnosti uhlíkových vláken. Seminář o uhlíkových

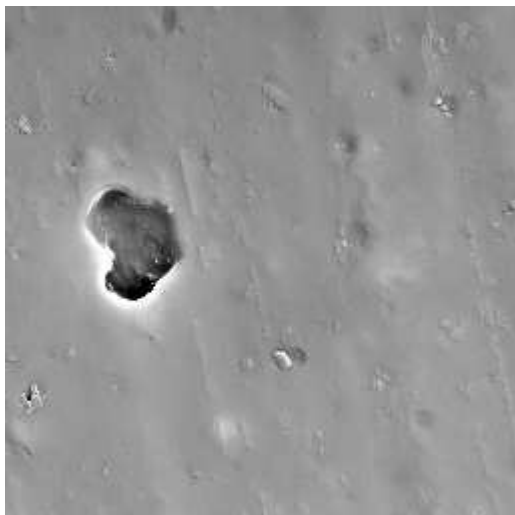
materiálech, KTM FT TUL, Liberec 1998.

- [12] Jirsák, O., Macková, I.: Netkané textilie. Skripta TUL, Liberec 2001.
- [13] Šubová, V.: Studium vztahu smáčení a povrchových vlastností uhlíkových vláken. DP, KNT TUL 2001.
- [14] Dorušáková, M.: Studium smáčivosti kevlaru. DP, KNT TUL 2002.
- [15] Kaelble, D. H.: Journal of Adhesion, 2, 1970, s. 66.
- [16] Lukáš, D.: Teorie netkaných textilií. Skripta TUL, Liberec 1997.
- [17] Militký, J.: Textilní vlákna. Skripta TUL, Liberec 2002.
- [18] KRÜSS Gmbh, processor Tensiometr K12, Users manual, Hamburg 1994.
- [19] Fox, H. V., Zisman, W. A.: J. Colloid Interface Sci., 5, 514 (1950).
- [20] Ščukin, E. D., Percov, A. V., Amelinová, E. A.: Koloidní chemie. Academia, Praha 1990.
- [21] Šilcová, M.: Charakterizace povrchových vlastností speciálních vláken. DP, KTM TUL 2001.
- [22] Malinovská, H.: Studium povrchu uhlíkových kompozitů pro bioaplikace. DP, KTM TUL 2003.
- [23] <http://www.techtydenik.cz/tt1997/tt15/staveb1.html#a>
- [24] Figueiredo, J. L., Bernardo, C. A., Baker, R. T. K., Hüttinger, K. J.: Carbon fibers filaments and composites, Vol. 177, Kluwer Academic Publishers, Netherlands 1990.
- [25] Pavlica, R.: Vytvrzování polymerní matrice kompozitních materiálů. Disertační práce, FT UTB, Zlín 2003.
- [26] Balík, K., Glogar, P., Hájek, M., Tomanová, A.: Přehledné referáty – silikáty. Ústav geotechniky ČSAV, Praha 1992.
- [27] [http://www.prefa.cz/katalog/kompozity/1\\_zakladni\\_info.pdf](http://www.prefa.cz/katalog/kompozity/1_zakladni_info.pdf)
- [28] <http://www.czechdesign.cz/index.php?status=c&clanek=34>
- [29] <http://www.sciencedirect.com/>
- [30] Grégr, J.: Modelové představy o struktuře uhlíkových vláken. Seminář o uhlíkových materiálech, KTM FT TUL, Liberec 1998.
- [31] Grégr, J.: Příprava uhlíkových vláken na bázi PAN. Seminář o uhlíkových materiálech, KTM FT TUL, Liberec 1998.
- [32] Grégr, J.: Podklady ke zkoušce doktorandského studia, KTM Liberec 2000.
- [33] <http://www.volny.cz/ktechnologie/materialy/kompozity.htm>
- [34] Firemní literatura 5M – technické listy pro pryskyřice a tvrdidla.

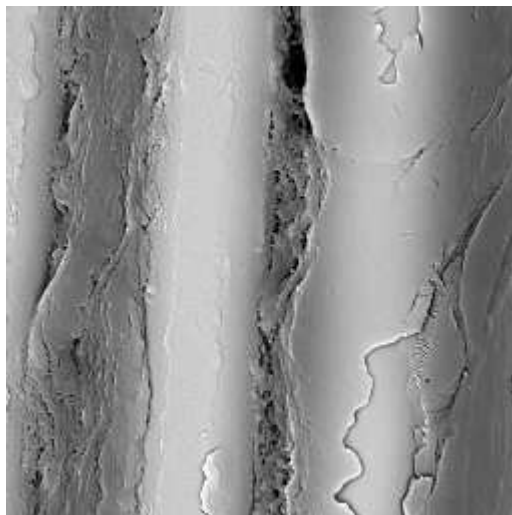
- [35] REM VEGA – dodatek k návodu.
- [36] LUCIA G, Uživatelská příručka, System for Image Processing and Analysis, Laboratory Imaging.
- [37] Vohlídal, J., Julák, A., Štulík, K.: Chemické a analytické tabulky, Grada Publishing, Praha 1999.
- [38] Kolařík, J.: Vysokomodulová polymerní vlákna a vláknové kompozity, Pokroky chemie 6. Academia, Praha 1984.
- [39] van Oss, C. J., Chaudhury, M. K., Good, R. J.: J. Colloid Interface Sci., 128, 313 (1989).
- [40] Della Volpe, C., Siboni, S.: Some reflections on acid-base solid surface free energy theories. J. Colloid Interface Sci., 195, 121-136 (1997).
- [41] Lee, L. H.: Correlation between Lewis acid-base surface interaction components linear solvation energy. Relationship solvatochromic  $\alpha$  and  $\beta$  parameters. Langmuir, 12, 1681-1687 (1996).
- [42] Gindl, M., Sinn, G., Gindl, W., Reiterer, A., Tschegg, S.: Colloids and surfaces a-physicochemical and engineering aspects, 181, (1-3), 279 (2001).
- [43] Kaelble, D.H., Dynes, P.J., Maus, L.: Surface energy analysis of treated graphite fibers. Journal of Adhesion, Vol. 6, 239-258 (1974).
- [44] Kloubek, J.: Interactions of components and elements of the surface free energy at interfaces. Collect. Czech. Chem. Commun., Vol. 56, 277-293 (1991).
- [45] Janczuk, B., Bialopiotrowicz, T., Zdziennicka, A.: Some remarks on the components of the liquid surface free energy. J. Colloid Interface Sci., 211, 96-103 (1999).
- [46] Siboni, S., Della Volpe, C., Maniglio, D., Brugnara, M.: The solid surface free calculation. The limits of the Zisman and of the “equation-of-state” approaches. J. Colloid and Interface Sci., 271, 454-472 (2004).
- [47] Reinforced plastiscs, Vol. 48, 4, Elsevier 2004.

## PŘÍLOHA 1: Vzhled povrchů vzorků z REM VEGA

1. skupina vzorků (vzorek č. 1 – 2000x zvětšeno, č. 4 – 3000x zvětšeno)

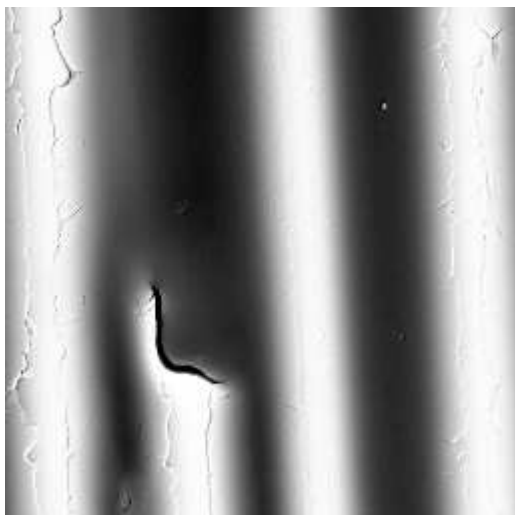


1

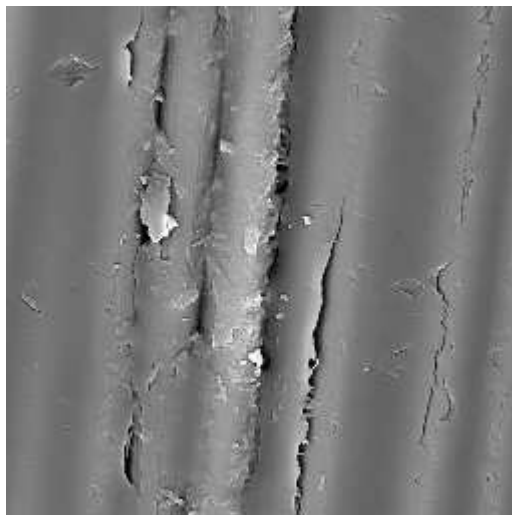


4

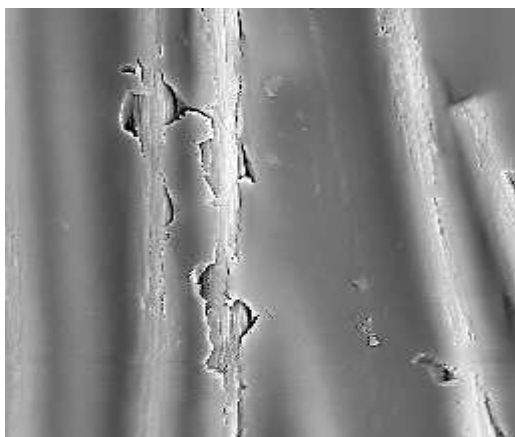
2. skupina vzorků (všechny snímky 2000x zvětšeny)



3

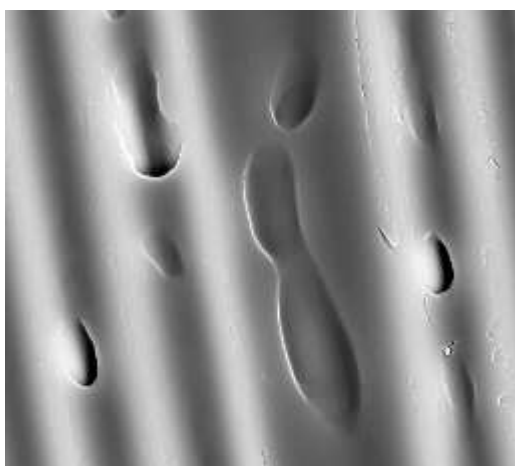


5

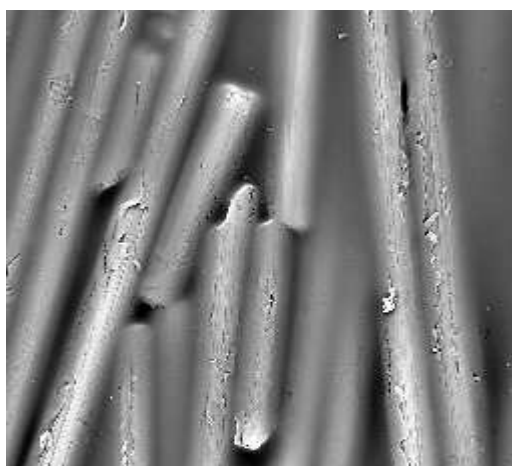


6

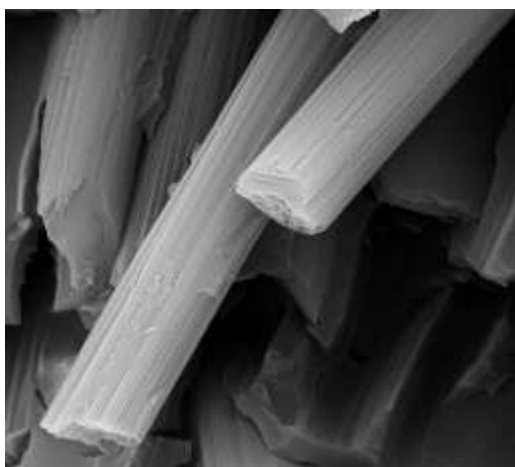
3. skupina vzorků (vzorek č. 7, 9 – 1500x zvětšeno, 9\_1 – 4000x a 9\_2 – 1500x zvětšeno; 9\_1 – vyčnívající uhlíková vlákna, 9\_2 – skleněná vlákna uprostřed vzorku o větším průměru, s menším průměrem vlákna uhlíková)



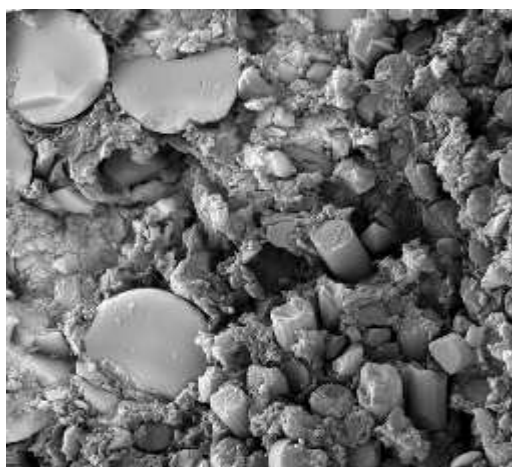
7



9



9\_1

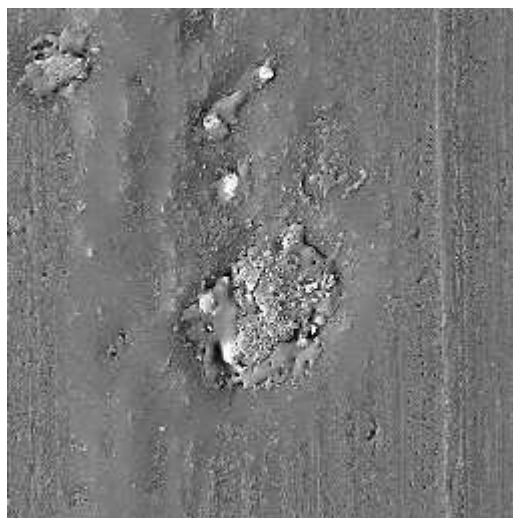


9\_2

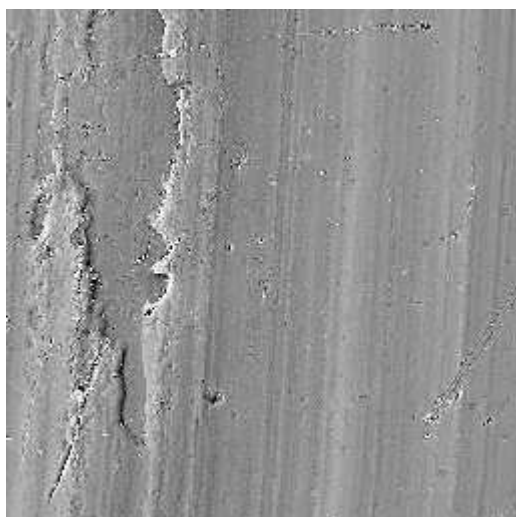
4. skupina vzorků (všechny snímky 1500x zvětšeny)



8



10



11

## PŘÍLOHA 2: Kosiny vypočítaných kontaktních úhlů z OA

vzorek č. 1

$\cos \theta$			
destilovaná voda	glycerin	formamid	ethylenglykol
0,2714	0,4565	0,4555	0,5445
0,2998	0,3704	0,5283	0,6504
0,2660	0,3538	0,4171	0,5736
0,1830	0,2557	0,6812	0,6504
0,1603	0,3879	0,4363	0,5212
0,1397	0,4196	0,6104	0,6453
0,2004	0,3725	0,4531	0,5711
0,2343	0,3846	0,4818	0,5470
0,1315	0,3663	0,6575	0,5247
0,2962	0,2813	0,5048	0,5599
0,2639	0,4188	0,5392	0,5694
0,3042	0,4783	0,6345	0,5452
0,1686	0,3176	0,4286	0,5651
0,3298	0,3974	0,4730	0,5572
0,2340	0,3547	0,4160	0,6100
0,3228	0,3200	0,4223	0,5691
0,3336	0,4165	0,6188	0,5414
0,2840	0,3725	0,3878	0,5333
0,2421	0,4655	0,4382	0,5756
0,3266	0,3593	0,4667	0,6061
0,2421	0,5142	0,5374	0,5170
0,1599	0,4688	0,4813	0,5704
0,2698	0,3876	0,7020	0,5661
0,1516	0,4742	0,4745	0,6126
0,2313	0,2968	0,6952	0,5144
0,2214	0,2617	0,7408	0,5495
0,2289	0,6231	0,6644	0,5696
0,2420	0,3500	0,4396	0,5451
0,2663	0,4101	0,6590	0,5831
0,3788	0,3724	0,6571	0,5743

**vzorek č. 2**

$\cos \theta$			
destilovaná voda	glycerin	formamid	ethylenglykol
0,0557	0,1997	0,3890	0,5382
0,0557	0,3423	0,4310	0,5275
0,0606	0,2690	0,3545	0,4949
0,0000	0,2356	0,5026	0,5308
0,0098	0,2398	0,3846	0,5540
0,0048	0,3550	0,4090	0,4574
0,0048	0,2306	0,3633	0,5783
0,0545	0,2744	0,3535	0,5642
0,0540	0,3478	0,4648	0,6000
-0,0095	0,2336	0,3846	0,5244
-0,0047	0,3029	0,3987	0,5876
0,0635	0,1851	0,3589	0,5572
0,0682	0,2443	0,4621	0,5373
0,0530	0,3229	0,4286	0,5326
0,0576	0,2543	0,3775	0,5480
0,0576	0,2541	0,3733	0,5876
0,0576	0,2601	0,3912	0,5585
-0,0136	0,2740	0,4240	0,5711
0,0702	0,2736	0,4515	0,5640
0,0416	0,3243	0,4611	0,5920
0,0726	0,2685	0,4034	0,4898
0,0267	0,2751	0,4498	0,5063
0,0907	0,3349	0,4363	0,5583
0,0219	0,3376	0,3991	0,5446
0,0351	0,3292	0,4318	0,5299
0,0262	0,3601	0,3639	0,5564
0,2578	0,2740	0,3312	0,6170
0,2211	0,4039	0,4424	0,6108
0,2893	0,3168	0,3981	0,5476
0,2243	0,2991	0,4787	0,5438



**vzorek č. 3**

$\cos \theta$			
destilovaná voda	glycerin	formamid	ethylenglykol
0,0229	0,2899	0,4776	0,6314
0,2132	0,3998	0,5557	0,6341
0,2072	0,4832	0,5900	0,5716
0,2114	0,3875	0,4802	0,5774
0,1434	0,3993	0,5225	0,6251
0,2195	0,3093	0,4767	0,5786
0,1356	0,4164	0,5216	0,5841
0,0724	0,4549	0,5307	0,6284
0,1449	0,3116	0,4568	0,7014
0,2390	0,3344	0,4759	0,7034
0,3536	0,2557	0,5773	0,5677
0,4085	0,3140	0,5473	0,6964
0,3914	0,4062	0,4479	0,6702
0,2849	0,3759	0,5790	0,6812
0,0488	0,2482	0,5307	0,6374
0,2013	0,3846	0,6824	0,6000
0,3846	0,2084	0,6957	0,6896
0,3879	0,4515	0,6104	0,6915
0,2777	0,4514	0,5608	0,6358
0,2967	0,2659	0,6303	0,5845
0,3000	0,3968	0,5632	0,6820
0,1172	0,2530	0,5704	0,6000
0,4116	0,3288	0,5483	0,6276
0,4235	0,3090	0,5102	0,6295
0,1756	0,3909	0,6630	0,6972
0,1918	0,3301	0,4782	0,6335
0,2728	0,3461	0,4597	0,5653
0,2163	0,2366	0,6021	0,5674
0,1959	0,2717	0,5063	0,5593
0,2037	0,4492	0,4459	0,5780

**vzorek č. 4**

$\cos \theta$			
destilovaná voda	glycerin	formamid	ethylenglykol
-0,0105	0,3544	0,5221	0,6453
0,0106	0,2371	0,6923	0,6453
0,1925	0,3168	0,5916	0,6368
-0,0507	0,4203	0,5462	0,6135
-0,0153	0,3410	0,5267	0,3922
0,1111	0,4062	0,4395	0,6251
0,1911	0,2299	0,4802	0,5861
0,2435	0,4181	0,6467	0,5861
0,1258	0,2584	0,5352	0,6277
0,1258	0,2891	0,6075	0,5934
0,1341	0,3116	0,6873	0,7193
0,1280	0,4822	0,6239	0,6970
0,1288	0,3452	0,5893	0,6682
0,3610	0,2574	0,6509	0,6267
0,2216	0,3192	0,6494	0,6363
0,2991	0,3461	0,6068	0,6604
0,2195	0,1993	0,4617	0,6970
0,1405	0,1776	0,5296	0,6267
0,1488	0,2557	0,6439	0,6119
0,1298	0,3547	0,4267	0,6583
0,0496	0,2082	0,4729	0,6720
0,1648	0,3301	0,5505	0,7209
0,1006	0,1780	0,7057	0,6753
0,2013	0,2679	0,5192	0,6583
0,1182	0,3781	0,5062	0,6307
0,2599	0,2946	0,6148	0,6720
0,1797	0,3535	0,4152	0,6384
0,2810	0,2957	0,6591	0,6374
0,2323	0,2823	0,6424	0,6738
0,1540	0,2379	0,5740	0,6702

**vzorek č. 5**

$\cos \theta$			
destilovaná voda	glycerin	formamid	ethylenglykol
-0,0435	0,5346	0,6135	0,6392
-0,0985	0,4514	0,6220	0,6259
0,0568	0,4136	0,5635	0,6453
0,0618	0,4192	0,5317	0,5629
-0,0434	0,3474	0,4785	0,5909
-0,0384	0,4492	0,5612	0,6303
-0,0384	0,2063	0,5505	0,6144
-0,0828	0,4164	0,6424	0,6420
-0,0780	0,3016	0,5077	0,5976
0,0540	0,3051	0,4718	0,7156
0,0381	0,3486	0,5835	0,5814
0,0868	0,4790	0,5726	0,6720
-0,9997	0,2997	0,4994	0,7176
0,1830	0,4678	0,4593	0,6643
0,2898	0,2112	0,5092	0,7559
0,2786	0,2299	0,5423	0,5954
0,2869	0,2761	0,6000	0,6475
0,2910	0,3127	0,5556	0,7573
0,1315	0,3486	0,6469	0,6267
0,1315	0,3010	0,5726	0,6227
0,2340	0,2495	0,6390	0,5632
0,1488	0,2735	0,6784	0,7259
0,1434	0,3718	0,6590	0,5657
0,1475	0,2354	0,6000	0,6137
0,2157	0,2800	0,5746	0,5667
0,2062	0,3099	0,5008	0,6416
0,2100	0,3751	0,6394	0,7650
0,2100	0,3486	0,6684	0,6079
0,2592	0,3672	0,5330	0,6162
0,3364	0,3292	0,5691	0,6090

**vzorek č. 6**

$\cos \theta$			
destilovaná voda	glycerin	formamid	ethylenglykol
-0,0161	0,3029	0,6237	0,6521
-0,0107	0,2699	0,5700	0,6599
0,0719	0,2737	0,6455	0,6255
0,0719	0,3222	0,5433	0,6107
0,0772	0,2548	0,6575	0,6308
0,1579	0,4477	0,5720	0,6551
0,1628	0,3665	0,5314	0,6132
0,0358	0,2582	0,6824	0,6488
0,0100	0,4492	0,4718	0,6327
0,1160	0,4438	0,6571	0,6146
0,0408	0,3349	0,4953	0,6532
0,1209	0,3365	0,6068	0,6216
0,0150	0,3337	0,6053	0,6644
0,1209	0,4688	0,5216	0,6862
0,0200	0,3036	0,5383	0,6820
0,1258	0,3208	0,5947	0,6357
0,0200	0,4112	0,5944	0,6308
0,1813	0,4454	0,5572	0,6691
0,2556	0,4605	0,5893	0,6691
0,1242	0,4547	0,6949	0,6600
0,1288	0,4519	0,6000	0,6643
0,2040	0,3212	0,6433	0,6502
0,2600	0,4324	0,6630	0,6502
0,1821	0,4271	0,6546	0,6308
0,1288	0,4181	0,5105	0,6690
0,2040	0,4880	0,6681	0,6119
0,1288	0,4562	0,6536	0,6740
0,2040	0,3998	0,6702	0,6043
0,1276	0,5064	0,6575	0,6483
0,2260	0,4834	0,6957	0,6236

**vzorek č. 7**

$\cos \theta$			
destilovaná voda	glycerin	formamid	ethylenglykol
0,0430	0,3455	0,5216	0,6953
0,0211	0,4020	0,6113	0,6453
0,0568	0,3396	0,4442	0,6480
-0,0150	0,3137	0,5540	0,6512
0,0940	0,2583	0,5264	0,5804
0,1918	0,3212	0,4198	0,6496
0,1355	0,2547	0,5060	0,6496
0,0751	0,3290	0,5065	0,6551
0,1904	0,3884	0,5858	0,6440
0,0635	0,3016	0,5182	0,6404
0,0941	0,2736	0,6881	0,6404
0,1904	0,3601	0,6634	0,6045
0,3017	0,3176	0,5003	0,6641
0,2131	0,2704	0,4655	0,6597
0,2216	0,2774	0,5147	0,6408
0,1820	0,2952	0,5445	0,5903
0,2814	0,3528	0,5944	0,5531
0,1905	0,3478	0,6455	0,6401
0,1870	0,3176	0,5634	0,6591
0,1912	0,3568	0,4517	0,6752
0,2502	0,3875	0,5516	0,6773
0,2864	0,3812	0,5754	0,5761
0,1985	0,3230	0,5687	0,6040
0,2023	0,3376	0,5952	0,6681
0,2973	0,4279	0,6394	0,6787
0,3009	0,3310	0,6050	0,6267
0,3448	0,3637	0,5754	0,6020
0,3204	0,3630	0,7272	0,6251
0,3206	0,3587	0,5754	0,6958
0,2005	0,3875	0,5518	0,6612

**vzorek č. 8**

$\cos \theta$			
destilovaná voda	glycerin	formamid	ethylenglykol
0,0493	0,3349	0,6152	0,6303
0,1824	0,4130	0,5548	0,6397
0,1664	0,2879	0,5355	0,6731
0,1714	0,2997	0,6549	0,6374
0,1235	0,3533	0,6609	0,6609
0,1235	0,4160	0,5919	0,6000
0,1481	0,2126	0,5780	0,6930
0,0606	0,3533	0,6000	0,6184
0,1421	0,3924	0,6231	0,6562
0,1468	0,3528	0,6227	0,7191
0,1685	0,3879	0,6231	0,6921
0,0941	0,3991	0,6546	0,6628
0,1468	0,3117	0,5893	0,6255
0,1118	0,3458	0,5835	0,6508
0,1820	0,4303	0,5374	0,6209
0,1118	0,2639	0,5865	0,6046
0,1162	0,2800	0,5650	0,6903
0,0540	0,3176	0,5383	0,7093
0,1140	0,3748	0,5825	0,6600
0,1334	0,3709	0,6121	0,6557
0,2974	0,4248	0,5951	0,5976
0,3189	0,3197	0,6115	0,6488
0,1418	0,3003	0,5874	0,7041
0,3417	0,4319	0,6103	0,6885
0,3053	0,3371	0,5131	0,6735
0,2825	0,3343	0,5273	0,6757
0,2899	0,4240	0,5879	0,6295
0,3108	0,2987	0,6227	0,7338
0,2885	0,3904	0,5888	0,6845
0,2482	0,3693	0,6652	0,6694

**vzorek č. 9**

$\cos \theta$			
destilovaná voda	glycerin	formamid	ethylenglykol
-0,0053	0,2832	0,5219	0,5761
0,0377	0,2721	0,5489	0,5382
0,0430	0,2330	0,5320	0,6114
0,0104	0,2759	0,5113	0,6132
0,0155	0,2682	0,5779	0,6028
0,0257	0,2927	0,5126	0,5807
0,0257	0,2426	0,5455	0,6119
0,0557	0,3554	0,5060	0,6188
0,0444	0,3243	0,5800	0,5295
0,0846	0,3112	0,5060	0,5640
0,0240	0,2235	0,5108	0,6216
0,0240	0,3879	0,5477	0,6312
-0,0047	0,2473	0,5289	0,6216
0,0427	0,3193	0,5237	0,5295
0,0474	0,1487	0,5480	0,6404
0,1172	0,2883	0,5307	0,6496
-0,0136	0,2812	0,5105	0,6188
0,0325	0,2883	0,4248	0,5976
0,0179	0,2557	0,5367	0,6926
0,2773	0,2010	0,5522	0,6262
0,2814	0,3609	0,5650	0,5641
0,3206	0,4903	0,5120	0,5804
0,3811	0,2811	0,5671	0,6308
0,2825	0,3364	0,4840	0,6665
0,2899	0,2283	0,5299	0,6000
0,3301	0,2722	0,5048	0,5913
0,3250	0,3394	0,5900	0,6045
0,3222	0,3193	0,5703	0,6252
0,2962	0,3285	0,5534	0,6448
0,3164	0,2427	0,4633	0,6575

**vzorek č. 10**

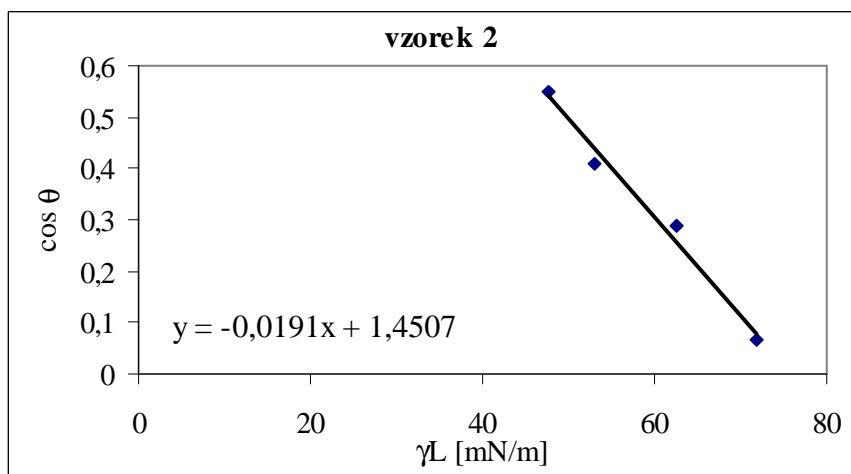
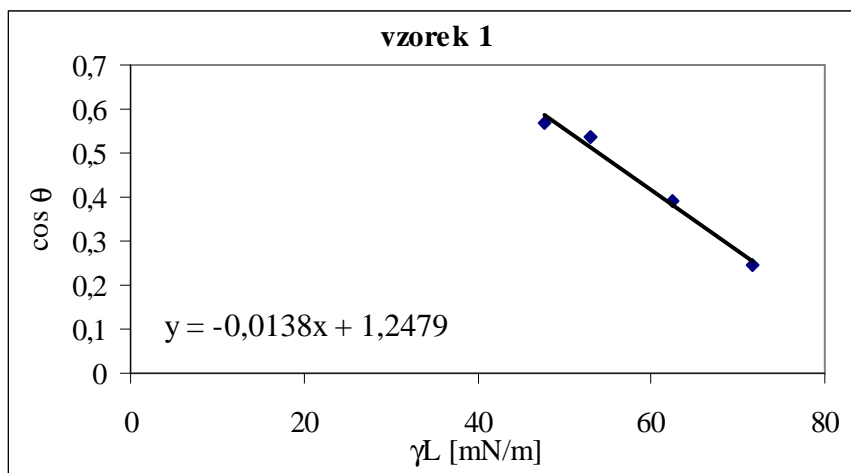
$\cos \theta$			
destilovaná voda	glycerin	formamid	ethylenglykol
0,0055	0,2699	0,4021	0,6255
0,0055	0,1782	0,4308	0,4602
-0,0877	0,2114	0,4467	0,5847
0,0430	0,1172	0,4259	0,4129
0,0430	0,2903	0,3619	0,5973
0,0430	0,2724	0,4185	0,4506
-0,1091	0,2800	0,3767	0,5505
0,0756	0,1125	0,4755	0,5496
-0,0308	0,1286	0,5107	0,4478
0,0000	0,3251	0,3414	0,5352
0,0000	0,3108	0,5077	0,5050
0,0365	0,2418	0,4407	0,5947
-0,0251	0,2070	0,5143	0,4552
0,1061	0,2879	0,4066	0,4231
0,0568	0,2620	0,3417	0,4979
0,0568	0,1812	0,4540	0,5835
0,0940	0,2330	0,3697	0,6000
0,1355	0,3034	0,5360	0,5352
0,1077	0,2637	0,4732	0,5465
0,1851	0,2885	0,4256	0,6308
-0,0239	0,2620	0,5122	0,6357
0,1375	0,2119	0,4478	0,5975
-0,0780	0,2672	0,4670	0,6000
0,1055	0,2736	0,5048	0,4376
0,2786	0,2812	0,4645	0,5538
0,2660	0,2044	0,4670	0,6452
0,1691	0,2451	0,3846	0,3396
-0,0345	0,2587	0,4144	0,7153
0,2467	0,2157	0,4982	0,6414
0,2195	0,3149	0,4398	0,6380

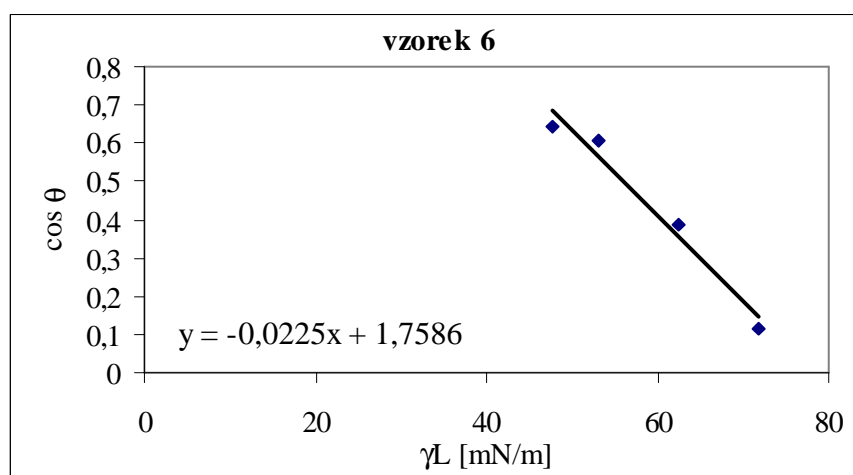
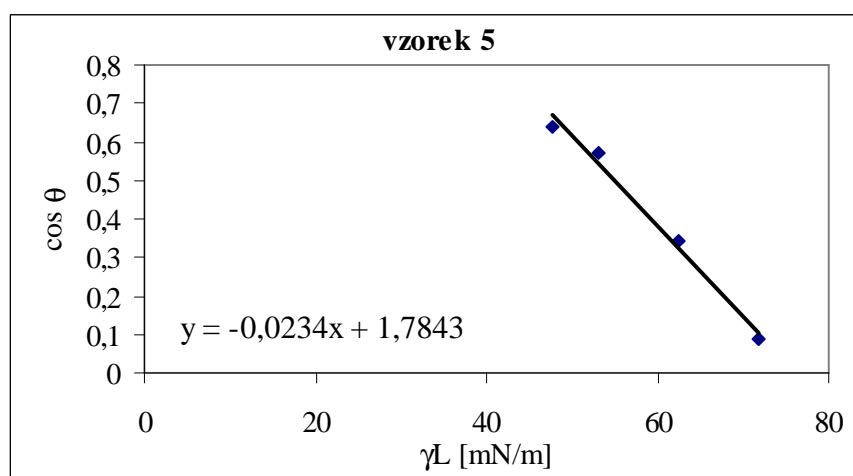
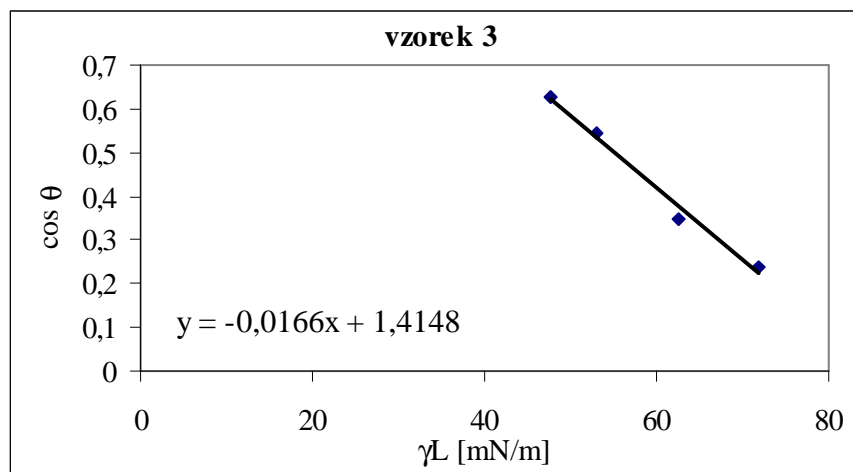


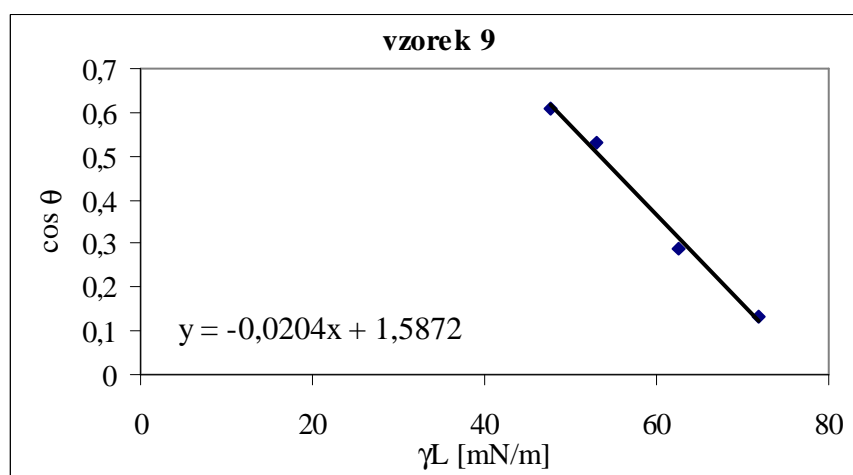
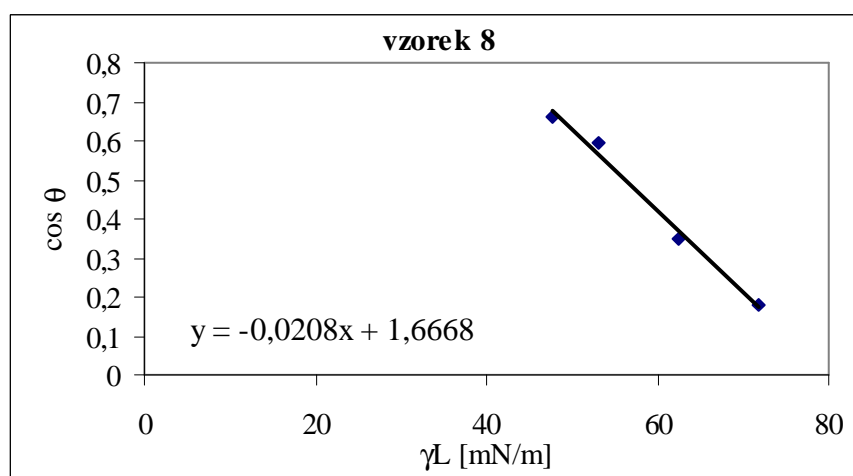
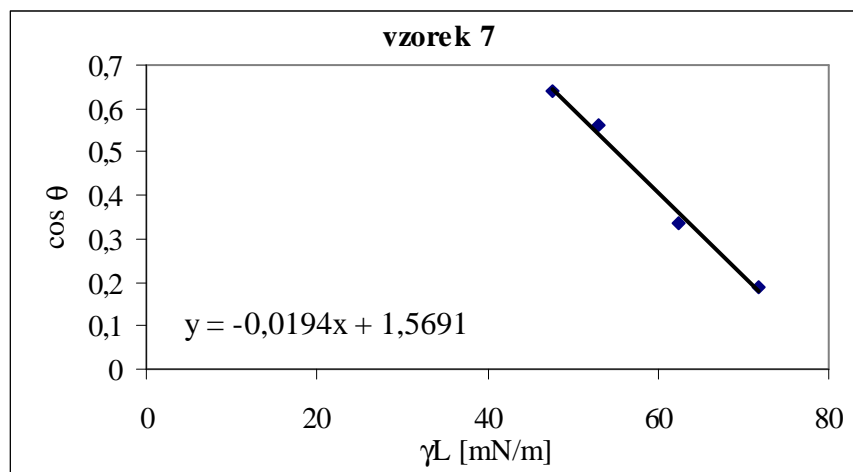
**vzorek č. 11**

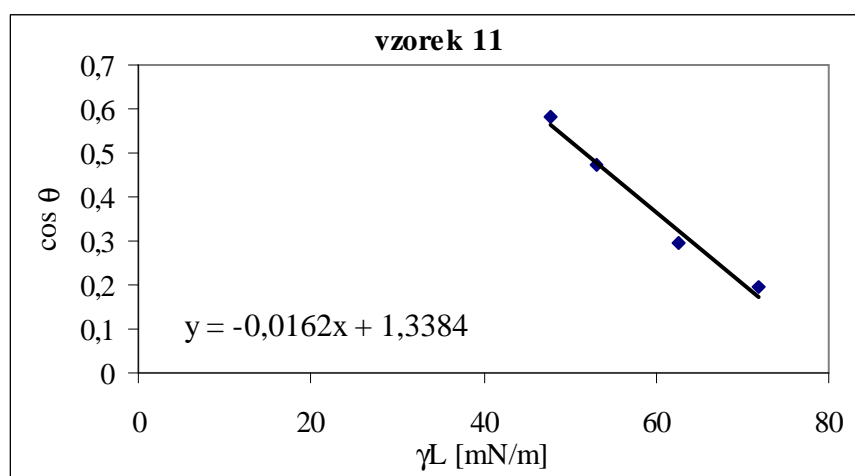
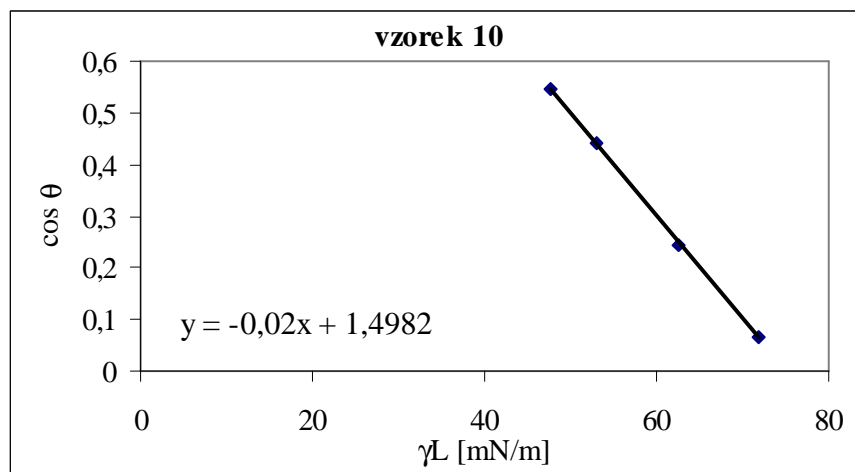
$\cos \theta$			
destilovaná voda	glycerin	formamid	ethylenglykol
0,1925	0,1942	0,3775	0,5642
0,2352	0,2596	0,5910	0,6056
0,0000	0,2246	0,5865	0,5563
0,1925	0,2574	0,3917	0,6163
0,0557	0,2318	0,4388	0,6758
0,0557	0,1702	0,3631	0,5388
0,0606	0,2885	0,4051	0,5212
0,0606	0,3672	0,5134	0,5563
0,0606	0,2214	0,5634	0,4568
0,0606	0,2996	0,4851	0,4950
0,0648	0,2617	0,4685	0,5924
0,0648	0,3512	0,6075	0,5267
0,1821	0,2426	0,6213	0,5243
0,1821	0,1975	0,5952	0,5820
0,1821	0,3606	0,4035	0,5950
0,2350	0,2885	0,4091	0,6775
0,1397	0,2353	0,4141	0,5395
0,1397	0,1995	0,4859	0,6137
0,2259	0,4491	0,5024	0,5173
0,3362	0,1994	0,3939	0,6052
0,1948	0,2385	0,4428	0,6202
0,2236	0,2688	0,5383	0,7020
0,1712	0,4387	0,4107	0,5042
0,2421	0,2617	0,4482	0,6108
0,4320	0,3151	0,4667	0,5691
0,1994	0,4264	0,3618	0,5726
0,3702	0,3784	0,3846	0,6104
0,3631	0,4403	0,4195	0,5348
0,4389	0,4112	0,4883	0,6603
0,4490	0,4302	0,6203	0,6988

### **PŘÍLOHA 3: Zismanovy grafy pro určení kritické povrchové energie (pro kosiny vypočítaných kontaktních úhlů z OA)**

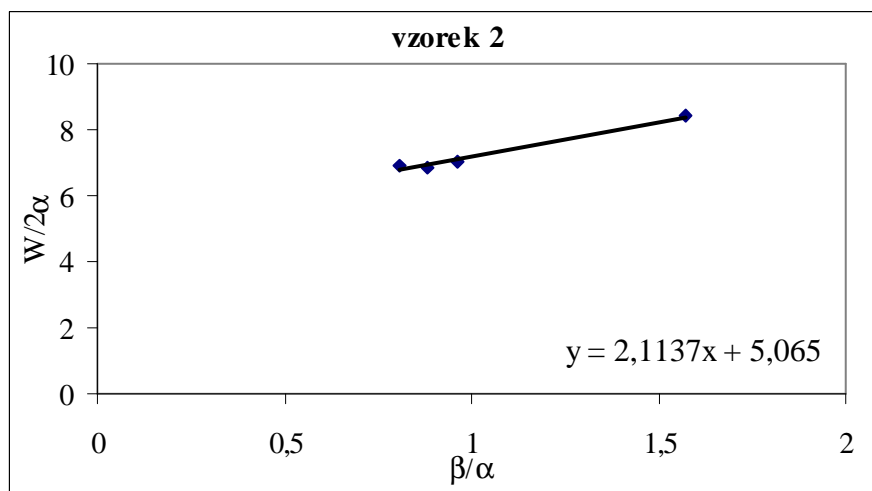
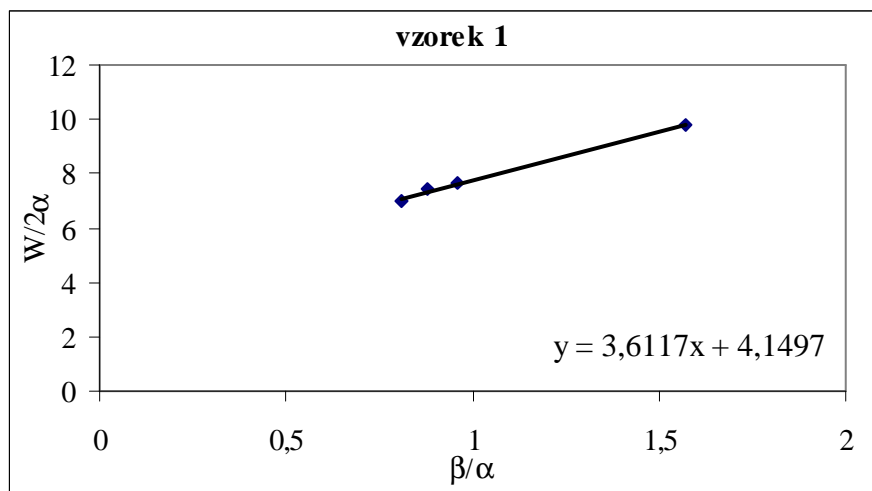


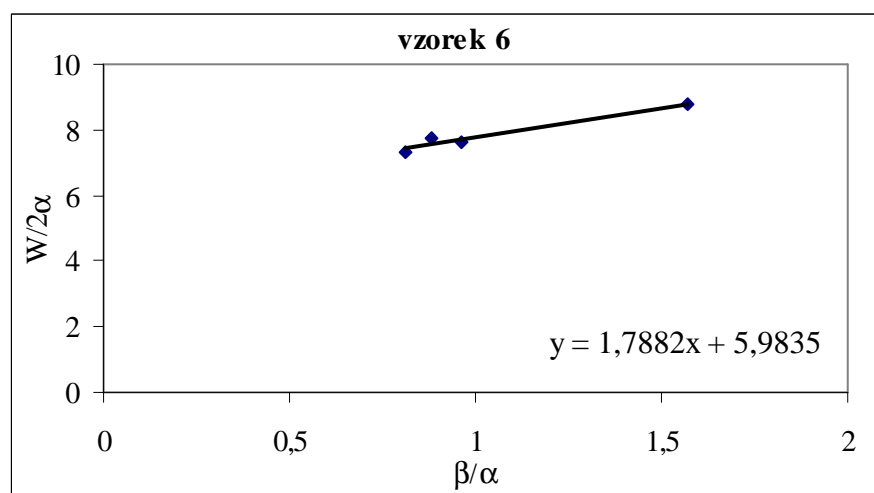
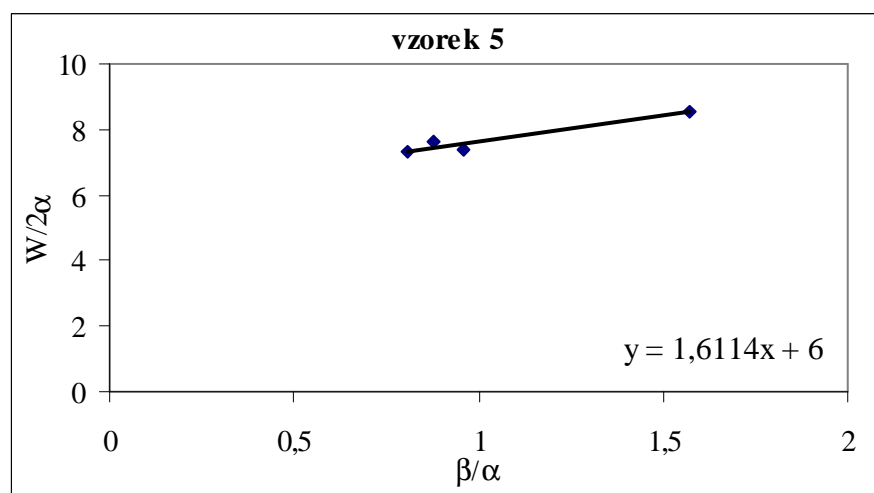
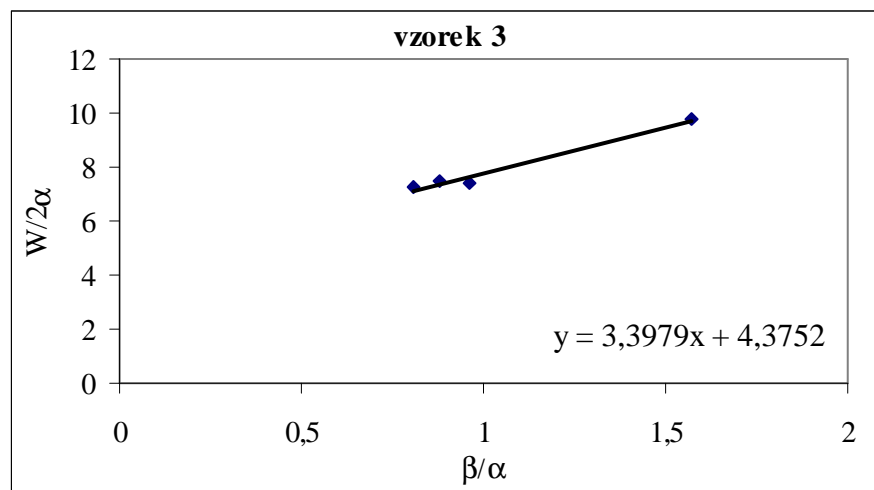


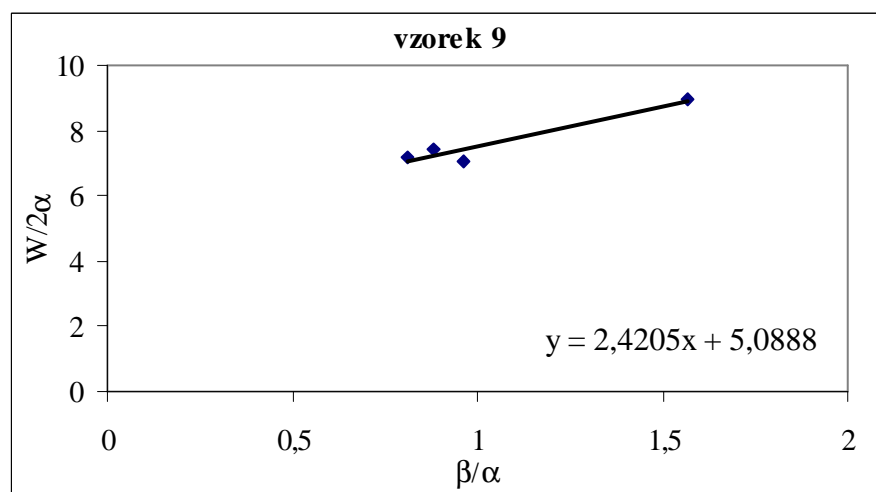
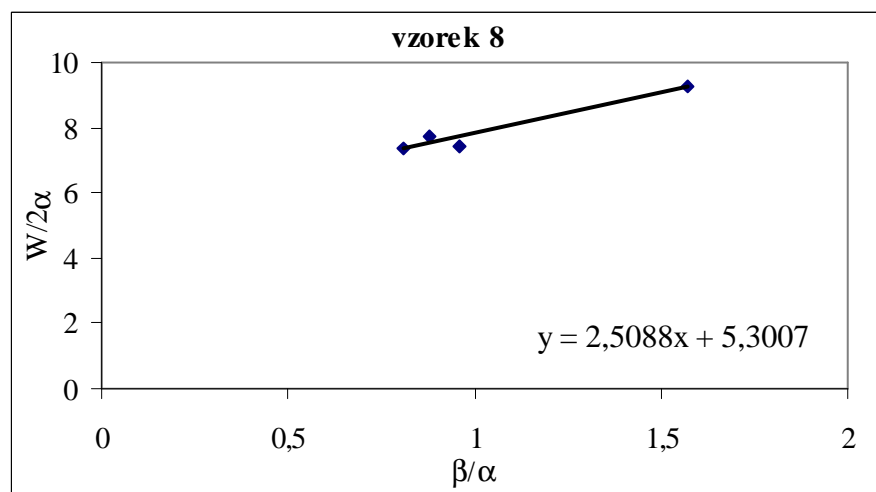
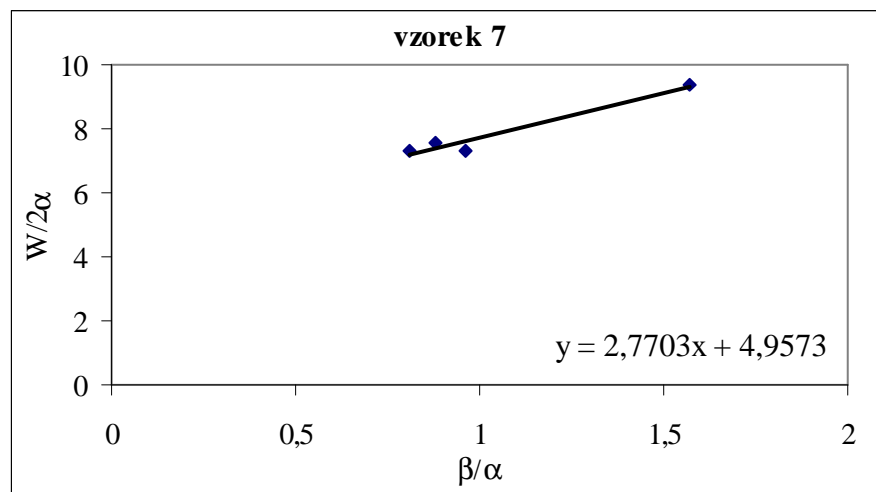




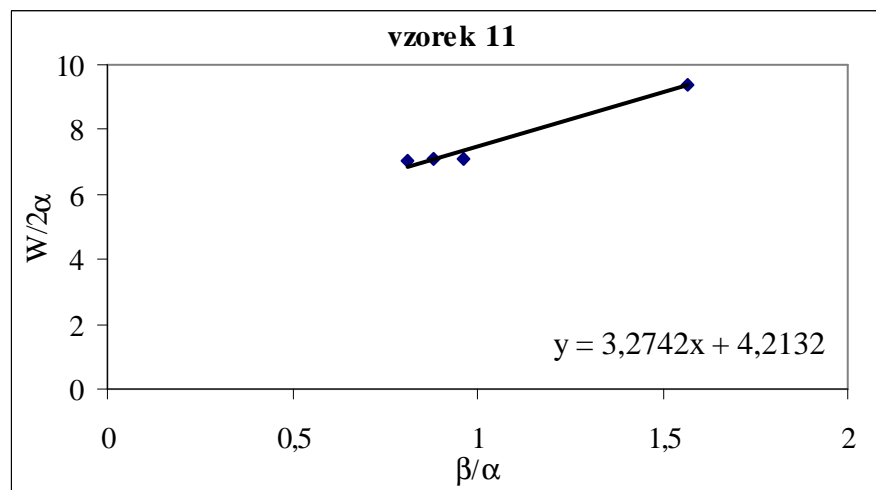
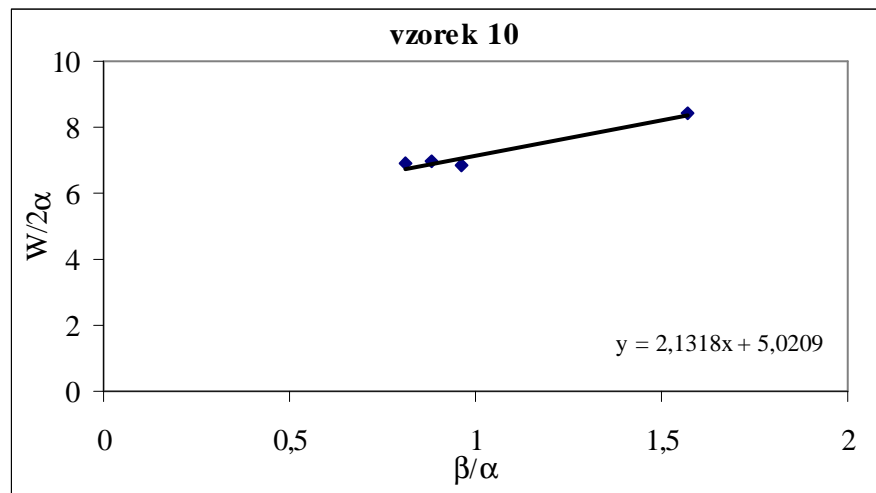
**PŘÍLOHA 4: Grafy pro určení povrchové energie podle Kaelbleho metody (pro kosiny vypočítaných kontaktních úhlů z OA)**











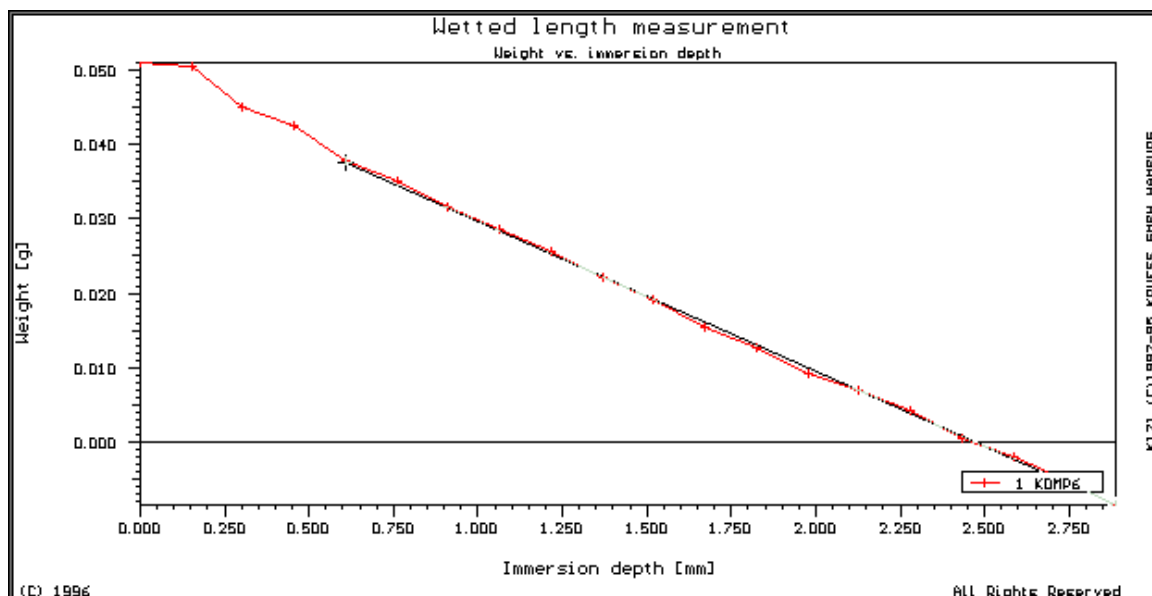
## PŘÍLOHA 5: Kontaktní úhel z přístroje KRÜSS K12

Kosiny kontaktních úhlů byly počítány z postupujícího úhlu (advancing) a to pro vzorky č. 4, 6, 7, 8 a 9.

vzorek	kapalina	$\cos \theta$
4	destilovaná voda	-0,2840
	glycerin	0,3681
	formamid	0,5750
	ethylenglykol	0,5210
6	destilovaná voda	0,0854
	glycerin	-0,1409
	formamid	0,3843
	ethylenglykol	0,3616
7	destilovaná voda	0,0628
	glycerin	0,3453
	formamid	0,3535
	ethylenglykol	0,2957
8	destilovaná voda	-0,0105
	glycerin	0,1219
	formamid	0,4115
	ethylenglykol	0,3057
9	destilovaná voda	-0,0471
	glycerin	-0,0750
	formamid	0,2571
	ethylenglykol	0,3697

### vzorek č. 6

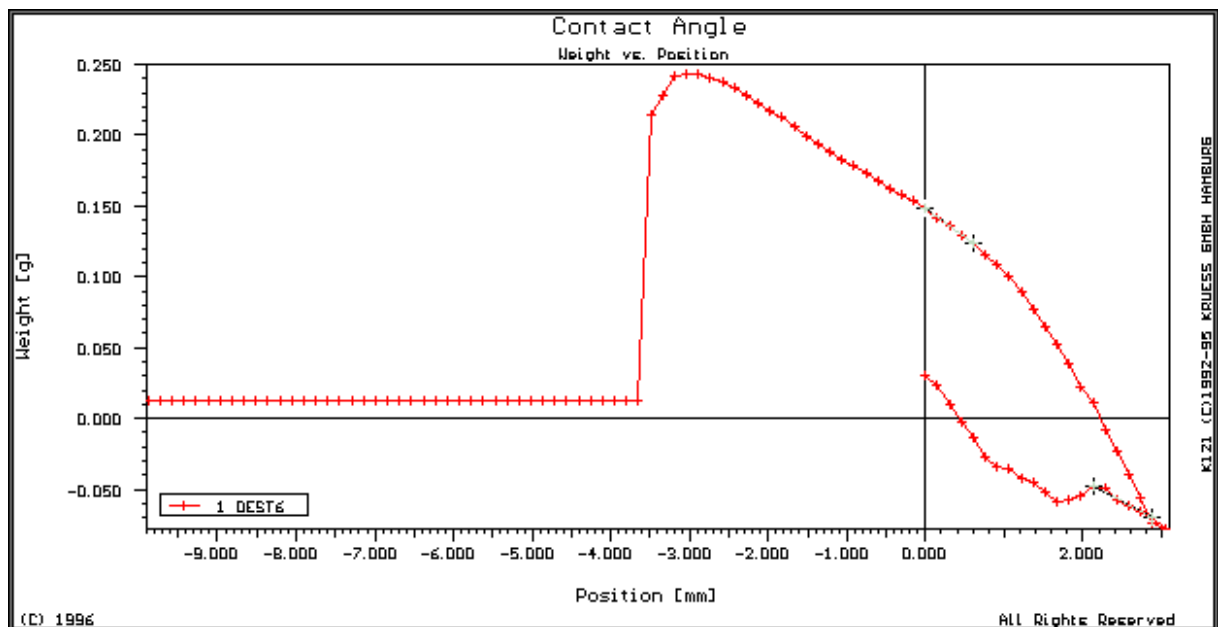
- měření smáčecí délky: grafická závislost hmotnosti kapaliny na hloubce ponoru



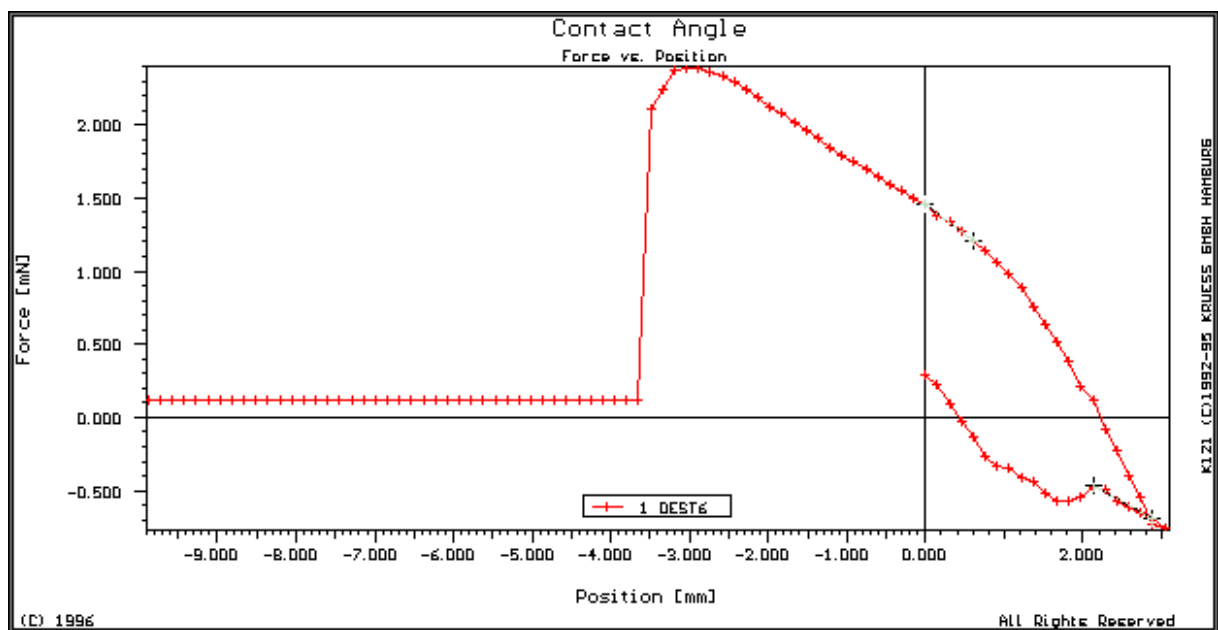
## vzorek č. 6

- měření kontaktního úhlu:

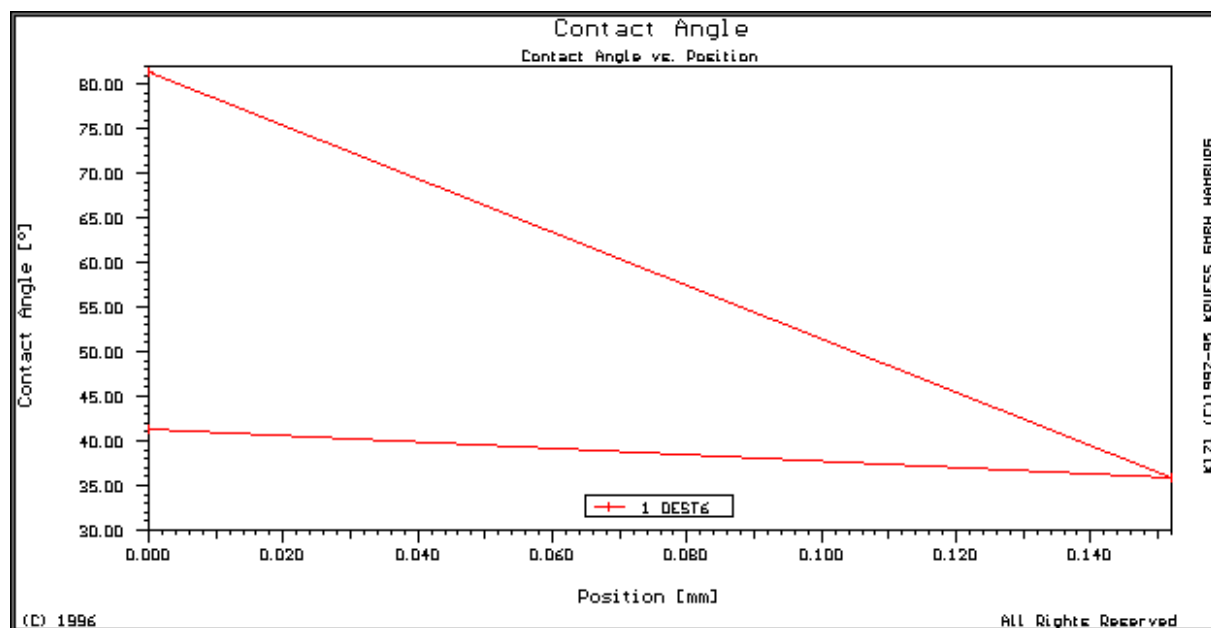
grafická závislost hmotnosti na pozici vzorku pro destilovanou vodu



grafická závislost síly na pozici vzorku pro destilovanou vodu

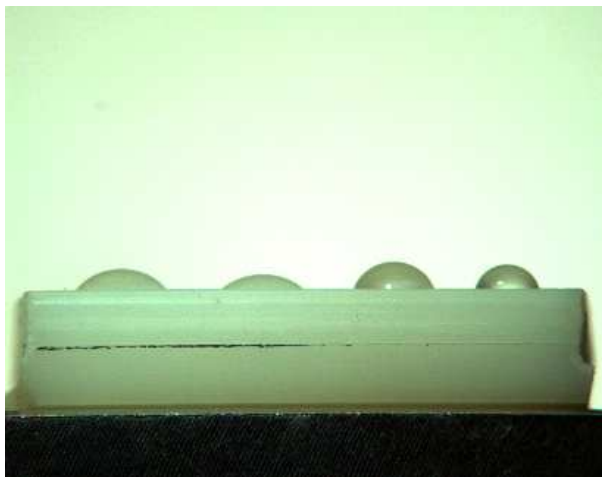


grafická závislost kontaktního úhlu na pozici vzorku pro destilovanou vodu

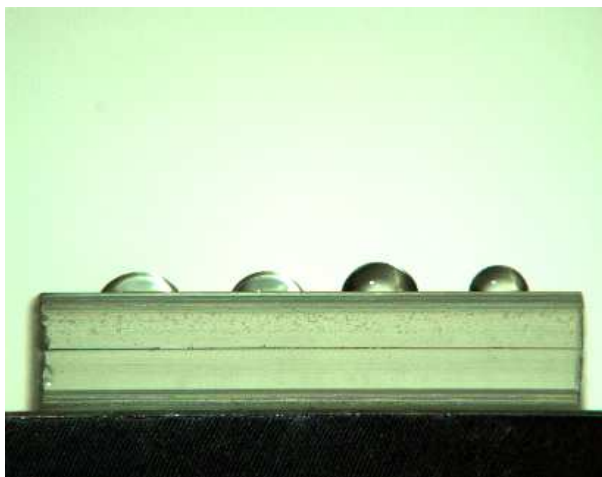


## PŘÍLOHA 6: Kapky z OA LUCIA G

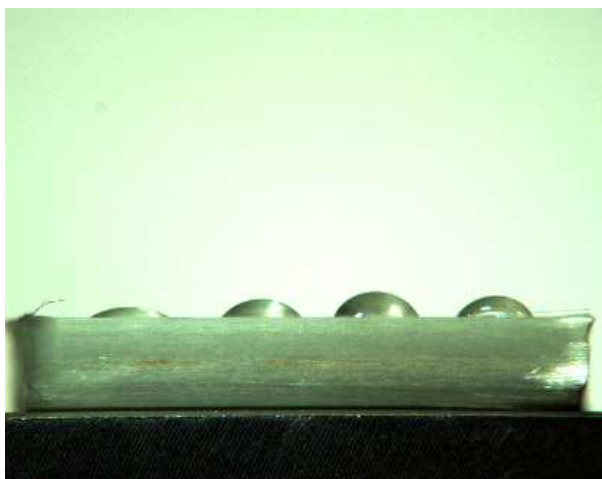
zleva doprava: kapka ethylenglykolu, formamidu, glycerinu a destilované vody



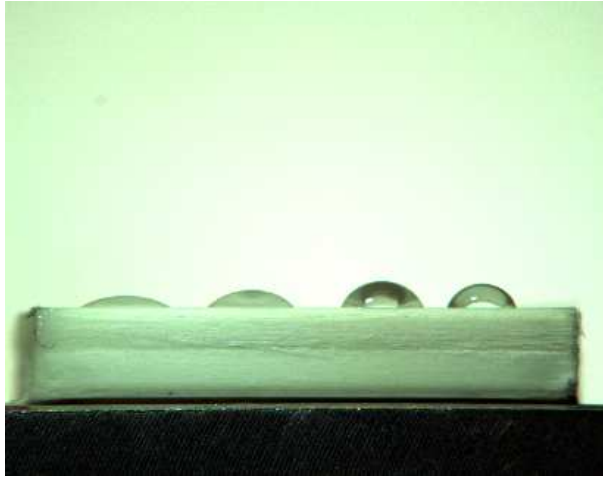
1



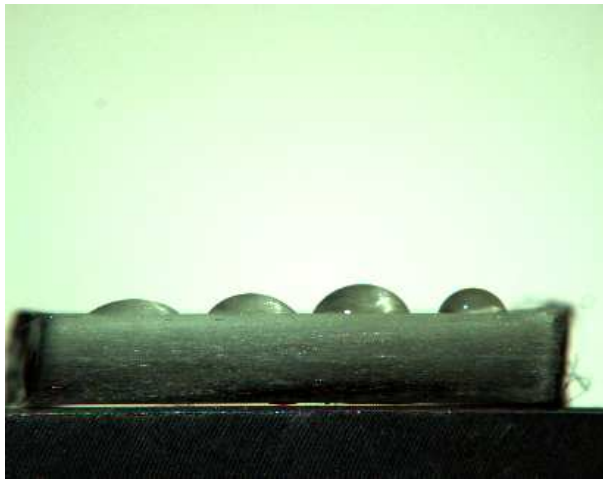
2



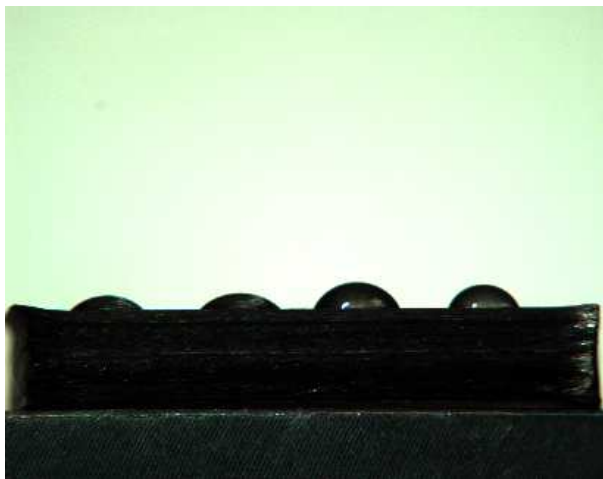
3



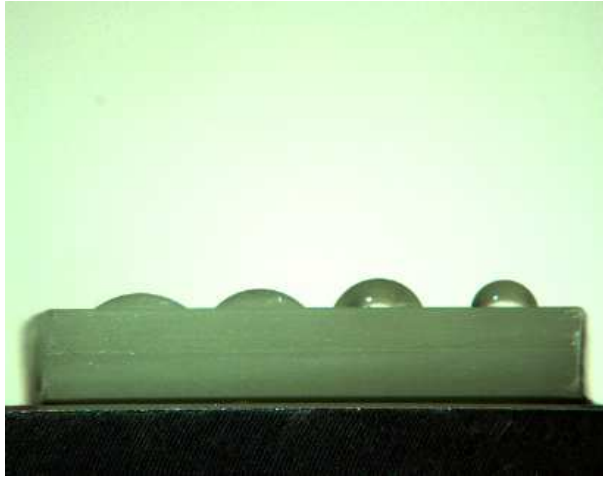
4



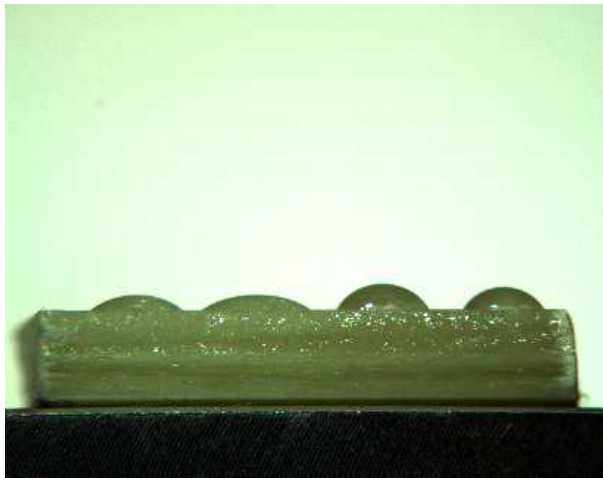
5



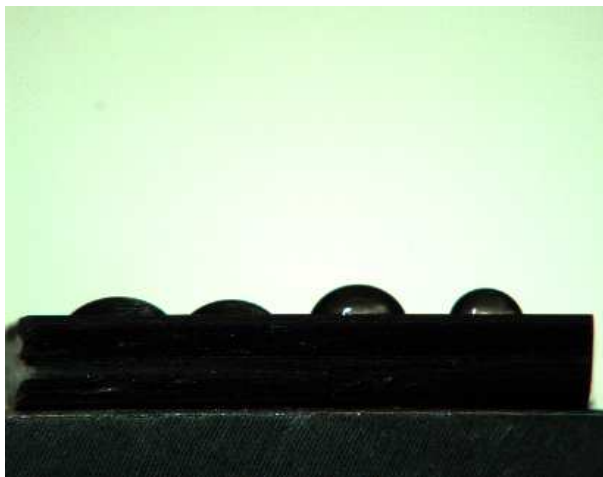
6



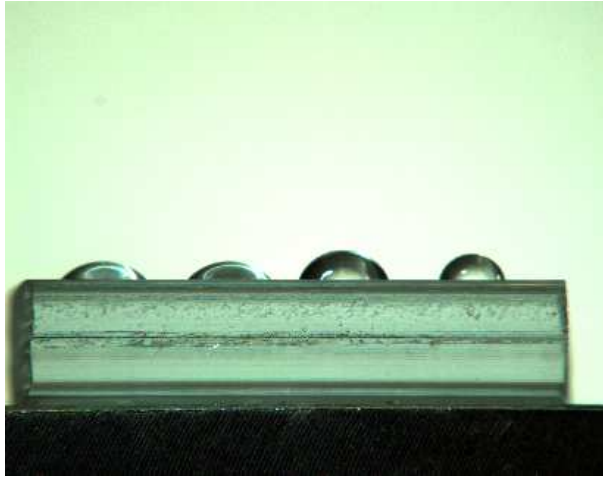
7



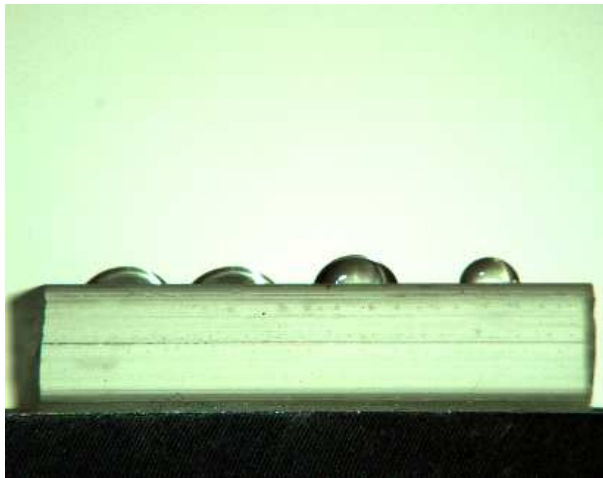
8



9



10



11



## PŘÍLOHA 7: Kosiny odečtených kontaktních úhlů z OA

vzorek č. 1

$\cos \theta$							
destilovaná voda		glycerin		formamid		ethylenglykol	
0,3610	0,3770	0,5701	0,5688	0,5101	0,5916	0,6963	0,6997
0,3870	0,3715	0,5634	0,5528	0,6373	0,5916	0,6278	0,6500
0,3931	0,3749	0,6354	0,5854	0,6246	0,5976	0,7486	0,7552
0,3257	0,3315	0,5177	0,5152	0,5330	0,5002	0,6397	0,6299
0,3165	0,3161	0,5084	0,5054	0,5550	0,5681	0,7145	0,7374
0,3415	0,3397	0,4468	0,4648	0,5496	0,6165	0,7265	0,6997
0,3867	0,3509	0,4565	0,4534	0,5439	0,5212	0,6180	0,6517
0,3995	0,3585	0,4833	0,4883	0,6083	0,5668	0,6221	0,6506
0,3079	0,3242	0,4599	0,4869	0,6015	0,6276	0,6521	0,6997
0,3824	0,4115	0,4923	0,4845	0,5188	0,5302	0,6512	0,6469
0,4191	0,3922	0,4750	0,5153	0,7145	0,7524	0,6378	0,5992
0,3743	0,3931	0,3812	0,4305	0,5865	0,5859	0,6767	0,6997
0,3689	0,3584	0,4953	0,6067	0,6803	0,6210	0,6246	0,6457
0,4473	0,4473	0,5314	0,5512	0,7023	0,7198	0,6565	0,6866
0,3938	0,3743	0,5147	0,5014	0,7479	0,7224	0,6083	0,6431
0,4063	0,4206	0,4343	0,4752	0,7297	0,7614	0,5694	0,6547
0,4439	0,4366	0,5341	0,5541	0,5012	0,5401	0,6437	0,6165
0,4115	0,4229	0,4991	0,4071	0,6011	0,5966	0,6512	0,6738
0,3791	0,4158	0,5234	0,5059	0,7145	0,7256	0,6428	0,6147
0,4072	0,4379	0,5021	0,5054	0,5686	0,5770	0,6483	0,6351
0,3753	0,3941	0,5152	0,5292	0,6521	0,6747	0,6539	0,6251
0,3402	0,3428	0,4741	0,4565	0,5389	0,5374	0,6168	0,6506
0,4090	0,4115	0,4566	0,4869	0,6047	0,5859	0,6328	0,6396
0,3303	0,3346	0,4616	0,4196	0,6083	0,6114	0,6587	0,6506
0,3417	0,3261	0,6168	0,6303	0,5188	0,5460	0,7012	0,6559
0,4270	0,3689	0,5363	0,5320	0,5733	0,5648	0,6641	0,6997
0,3590	0,3401	0,4667	0,4898	0,6900	0,6997	0,6133	0,6613
0,3634	0,3699	0,5634	0,5427	0,7724	0,8118	0,6143	0,5992
0,3458	0,3102	0,5796	0,6997	0,7298	0,7552	0,6565	0,6837
0,3530	0,3616	0,5614	0,5916	0,7286	0,7198	0,6512	0,6820

**vzorek č. 2**

cosθ							
destilovaná voda		glycerin		formamid		ethylenglykol	
0,2059	0,2074	0,4136	0,4251	0,4439	0,5215	0,5875	0,6018
0,2149	0,2251	0,3676	0,3869	0,4733	0,4997	0,6483	0,6096
0,2187	0,1735	0,4566	0,4548	0,4566	0,4538	0,6539	0,6801
0,1561	0,1680	0,4175	0,4064	0,4566	0,4670	0,6616	0,6380
0,1812	0,1915	0,3668	0,4096	0,4718	0,4830	0,6659	0,6456
0,1843	0,1721	0,3341	0,3885	0,5012	0,4830	0,6509	0,6276
0,2043	0,2222	0,3832	0,4080	0,5234	0,5614	0,6373	0,6565
0,1980	0,2132	0,3992	0,4220	0,5342	0,4811	0,7022	0,6762
0,2048	0,2363	0,4286	0,4289	0,4393	0,5104	0,6942	0,6665
0,1305	0,1642	0,4286	0,4501	0,5363	0,5874	0,5733	0,5773
0,1075	0,1376	0,4318	0,3874	0,4705	0,4949	0,6512	0,6648
0,2682	0,2289	0,4233	0,4344	0,5417	0,5528	0,6483	0,6322
0,2517	0,2270	0,3723	0,3738	0,4705	0,5174	0,7000	0,6779
0,2414	0,2458	0,3963	0,3891	0,4566	0,4997	0,6278	0,6224
0,2649	0,2546	0,3870	0,3965	0,4854	0,5385	0,6483	0,6613
0,2608	0,2536	0,4994	0,4764	0,5234	0,5681	0,6483	0,6698
0,2585	0,2640	0,3920	0,3995	0,4880	0,4967	0,6616	0,6562
0,1858	0,1908	0,4061	0,3816	0,5051	0,5509	0,6413	0,6224
0,2170	0,2270	0,4566	0,3965	0,5234	0,4565	0,6834	0,6997
0,2613	0,2409	0,3812	0,4080	0,5550	0,5302	0,7145	0,6952
0,2375	0,2113	0,3261	0,3368	0,5763	0,5460	0,6349	0,6210
0,1924	0,1724	0,3904	0,3912	0,5296	0,4379	0,6539	0,6351
0,2511	0,2277	0,3668	0,3697	0,4286	0,4920	0,5920	0,6125
0,1767	0,2299	0,3414	0,3538	0,5779	0,5727	0,6126	0,6096
0,1736	0,1740	0,4158	0,3204	0,5756	0,5460	0,6747	0,6821
0,1797	0,1910	0,3448	0,3987	0,5720	0,5976	0,6328	0,6322
0,2659	0,2473	0,4199	0,4153	0,5779	0,6088	0,6915	0,6837
0,2484	0,2698	0,4187	0,3616	0,4956	0,5171	0,6328	0,6155
0,3005	0,3353	0,3976	0,3912	0,5950	0,6132	0,6721	0,6637
0,2920	0,3000	0,4409	0,4811	0,5289	0,4869	0,6328	0,6457

**vzorek č. 3**

cosθ							
destilovaná voda		glycerin		formamid		ethylenglykol	
0,2426	0,2234	0,4286	0,4275	0,6143	0,6428	0,7312	0,7379
0,3067	0,3161	0,4566	0,4986	0,5634	0,5859	0,7314	0,7382
0,3175	0,3310	0,5177	0,5012	0,5234	0,5624	0,6803	0,6801
0,3163	0,3456	0,4798	0,4862	0,5278	0,5171	0,6711	0,6696
0,3748	0,3585	0,4599	0,4764	0,5763	0,5847	0,6915	0,6997
0,3287	0,3636	0,5259	0,5147	0,5763	0,5847	0,6587	0,6997
0,3315	0,3379	0,3973	0,4379	0,6674	0,6165	0,6926	0,6952
0,2576	0,2278	0,4409	0,4201	0,6449	0,6322	0,6923	0,6997
0,3214	0,3402	0,4947	0,4481	0,5389	0,5573	0,7331	0,7659
0,4440	0,4128	0,4233	0,4379	0,6747	0,6612	0,7534	0,7658
0,4759	0,4839	0,4716	0,4906	0,5796	0,6165	0,6753	0,6997
0,4390	0,4949	0,5012	0,5361	0,5840	0,5976	0,7419	0,7210
0,4673	0,4903	0,4814	0,4465	0,5289	0,5374	0,7367	0,7450
0,3714	0,3748	0,4330	0,3909	0,6616	0,6590	0,7367	0,7450
0,3389	0,3611	0,5509	0,5308	0,6587	0,6565	0,7156	0,6962
0,4396	0,4288	0,4035	0,4485	0,5204	0,5280	0,6616	0,6707
0,4758	0,4613	0,3554	0,4026	0,5634	0,5727	0,7511	0,7530
0,4604	0,4953	0,4566	0,4280	0,7145	0,6997	0,7708	0,7614
0,4869	0,4967	0,3943	0,4134	0,6483	0,5770	0,6964	0,6837
0,4759	0,4898	0,4936	0,4153	0,6685	0,6396	0,6475	0,6506
0,4811	0,4989	0,5259	0,5149	0,6554	0,6444	0,7472	0,7405
0,2490	0,2645	0,5051	0,4716	0,5537	0,6165	0,6817	0,6788
0,4729	0,4641	0,4979	0,4379	0,6539	0,6081	0,6767	0,6609
0,4834	0,4924	0,4784	0,4465	0,5779	0,5910	0,6767	0,6612
0,2803	0,2937	0,5344	0,5398	0,5111	0,5374	0,7430	0,7642
0,3042	0,3140	0,4994	0,4787	0,7502	0,6997	0,6877	0,6821
0,4027	0,3907	0,3854	0,4069	0,7485	0,6728	0,6944	0,6782
0,3835	0,3636	0,5147	0,5152	0,6289	0,5560	0,6900	0,6680
0,3782	0,3597	0,4716	0,4080	0,6753	0,6288	0,6689	0,6706
0,3986	0,4139	0,4941	0,4521	0,6980	0,6997	0,6608	0,6405

**vzorek č. 4**

cosθ							
destilovaná voda		glycerin		formamid		ethylenglykol	
0,2485	0,2708	0,4998	0,4722	0,6588	0,6301	0,7145	0,7198
0,2632	0,2414	0,4326	0,4164	0,5177	0,5460	0,7150	0,7316
0,3315	0,3097	0,4324	0,4668	0,7145	0,6747	0,6928	0,6849
0,1829	0,1965	0,4538	0,4565	0,6386	0,6537	0,7178	0,7429
0,2478	0,2243	0,4566	0,4764	0,6373	0,6396	0,6694	0,6789
0,3012	0,2619	0,4035	0,3744	0,6587	0,6612	0,6715	0,6788
0,3328	0,3242	0,3668	0,3505	0,5634	0,5727	0,6222	0,6431
0,3336	0,3161	0,4854	0,4949	0,6278	0,6427	0,6154	0,6202
0,3085	0,2989	0,4066	0,4196	0,6720	0,6396	0,6953	0,6997
0,3089	0,3374	0,3774	0,3819	0,6787	0,6820	0,6685	0,6665
0,3489	0,3419	0,4234	0,4555	0,5714	0,5859	0,6565	0,6776
0,3012	0,3238	0,3774	0,3909	0,5389	0,5460	0,7145	0,7147
0,2714	0,3080	0,4031	0,4253	0,6775	0,6997	0,7185	0,7193
0,4721	0,4914	0,4478	0,4465	0,6365	0,6429	0,7145	0,7277
0,4158	0,4091	0,4566	0,4149	0,6155	0,6537	0,7192	0,7231
0,3811	0,4042	0,3875	0,3930	0,6871	0,6706	0,7261	0,7153
0,3147	0,3284	0,3585	0,3442	0,7145	0,7003	0,7145	0,7383
0,3140	0,3065	0,4261	0,4642	0,7145	0,7429	0,7145	0,6997
0,3443	0,3719	0,4442	0,3770	0,5729	0,5859	0,7701	0,7673
0,2610	0,2416	0,3668	0,3869	0,6997	0,7573	0,7696	0,7647
0,3350	0,3108	0,4798	0,4782	0,7145	0,7169	0,7145	0,6997
0,3350	0,3660	0,3668	0,3946	0,7145	0,7161	0,7158	0,6997
0,3487	0,3251	0,4286	0,5054	0,6980	0,6693	0,7299	0,7350
0,4229	0,3976	0,5439	0,5632	0,6972	0,6801	0,7280	0,7333
0,2492	0,2647	0,4772	0,3783	0,7179	0,7405	0,7455	0,7362
0,3554	0,3667	0,5027	0,5015	0,7390	0,7141	0,6792	0,6919
0,3069	0,2787	0,5835	0,5916	0,7145	0,6776	0,7056	0,7168
0,3487	0,3414	0,4270	0,4613	0,7322	0,6997	0,6664	0,6565
0,2565	0,2255	0,4035	0,4379	0,6972	0,6811	0,6972	0,7168
0,3707	0,3394	0,4687	0,5015	0,7267	0,6397	0,6618	0,6565

**vzorek č. 5**

cosθ							
destilovaná voda		glycerin		formamid		ethylenglykol	
0,2560	0,2290	0,3811	0,4370	0,5898	0,6224	0,6868	0,6776
0,2608	0,2421	0,4566	0,4974	0,5916	0,6322	0,6975	0,6537
0,2074	0,2272	0,4665	0,4873	0,6221	0,6303	0,6823	0,6738
0,2098	0,2251	0,3883	0,4220	0,6554	0,6056	0,6929	0,6776
0,2585	0,2426	0,4758	0,4687	0,6180	0,6481	0,6900	0,6997
0,2426	0,2397	0,4696	0,4764	0,5727	0,5916	0,6628	0,6811
0,2256	0,2440	0,3899	0,3598	0,5898	0,5916	0,6942	0,6997
0,1910	0,1791	0,4156	0,4042	0,5634	0,5624	0,7419	0,7210
0,1459	0,1614	0,3646	0,3582	0,6555	0,6811	0,7348	0,7210
0,3976	0,4061	0,3496	0,3899	0,6767	0,6762	0,6875	0,6717
0,2048	0,1738	0,3762	0,3987	0,6555	0,6801	0,6814	0,6997
0,2632	0,2426	0,4566	0,4758	0,6133	0,6425	0,6834	0,6565
0,2832	0,2922	0,3883	0,4042	0,6456	0,6485	0,6706	0,6659
0,2922	0,3054	0,4900	0,4903	0,7145	0,6776	0,7614	0,7552
0,3443	0,3736	0,3870	0,3660	0,6328	0,5916	0,6847	0,6821
0,3650	0,3725	0,4432	0,4839	0,6042	0,5824	0,7649	0,7673
0,3384	0,3527	0,3644	0,4019	0,5993	0,6428	0,7022	0,6837
0,4010	0,3899	0,4442	0,3655	0,6767	0,6789	0,6815	0,6665
0,3070	0,2930	0,4156	0,4280	0,5733	0,6031	0,6671	0,6744
0,3158	0,3084	0,4385	0,4764	0,6963	0,7187	0,6512	0,6457
0,3142	0,2840	0,4300	0,3912	0,6135	0,6151	0,7145	0,7198
0,2832	0,2411	0,4566	0,5240	0,7298	0,6997	0,7742	0,7614
0,2748	0,2409	0,4083	0,3874	0,6963	0,6997	0,7272	0,7153
0,2748	0,2595	0,5051	0,4845	0,6664	0,6457	0,7977	0,7979
0,3608	0,3456	0,4900	0,5002	0,6067	0,6322	0,7648	0,7758
0,3592	0,3801	0,4863	0,4696	0,6998	0,7329	0,7758	0,7657
0,3603	0,3419	0,4880	0,5054	0,6608	0,6829	0,6721	0,6728
0,3584	0,3749	0,3963	0,5054	0,6365	0,6210	0,6386	0,6396
0,4354	0,4233	0,4814	0,4487	0,6641	0,6997	0,6634	0,6506
0,3701	0,4069	0,5509	0,5681	0,7280	0,7329	0,6676	0,6546

**vzorek č. 6**

cosθ							
destilovaná voda		glycerin		formamid		ethylenglykol	
0,1644	0,1644	0,5101	0,5125	0,6295	0,6597	0,7430	0,7631
0,1797	0,1757	0,4253	0,4624	0,6792	0,6631	0,6972	0,7121
0,2608	0,2478	0,4718	0,4690	0,6616	0,6665	0,7000	0,7168
0,2565	0,2590	0,4750	0,4869	0,6222	0,6558	0,7022	0,6747
0,2647	0,2808	0,4707	0,5084	0,7145	0,6997	0,6803	0,6871
0,3328	0,3392	0,4977	0,4670	0,6721	0,6322	0,7386	0,7256
0,3313	0,3236	0,4733	0,4998	0,6587	0,6789	0,7399	0,7362
0,2940	0,2875	0,4859	0,4576	0,6429	0,6440	0,7286	0,7178
0,2083	0,1994	0,4566	0,3987	0,6424	0,6690	0,7312	0,7187
0,2588	0,2396	0,5051	0,5110	0,6354	0,6631	0,6942	0,6562
0,2904	0,2995	0,4432	0,4379	0,6734	0,6693	0,7292	0,6997
0,2512	0,2592	0,4104	0,3912	0,6196	0,6396	0,7145	0,7187
0,2048	0,1906	0,4468	0,4936	0,7145	0,7141	0,7322	0,7238
0,2333	0,2519	0,4566	0,4874	0,7322	0,7178	0,7286	0,7178
0,2048	0,2137	0,5701	0,5333	0,7343	0,6801	0,7145	0,7187
0,2494	0,2363	0,4421	0,5185	0,7022	0,6835	0,7112	0,6943
0,2147	0,2064	0,4305	0,4716	0,6803	0,6789	0,7544	0,7210
0,2850	0,2922	0,4687	0,5125	0,7544	0,7552	0,7145	0,6997
0,3223	0,3247	0,4449	0,4930	0,6787	0,6361	0,6994	0,6997
0,3098	0,3084	0,4187	0,4898	0,6143	0,6021	0,7212	0,7178
0,3085	0,2800	0,4833	0,4906	0,7292	0,7187	0,7145	0,7153
0,3419	0,3161	0,5496	0,5382	0,6929	0,6997	0,7145	0,7255
0,3420	0,3251	0,5417	0,5448	0,6834	0,6997	0,7145	0,7187
0,3226	0,3417	0,5683	0,4716	0,7331	0,6890	0,7145	0,7222
0,3079	0,2773	0,4667	0,4980	0,7145	0,7210	0,7000	0,7142
0,3420	0,3089	0,5021	0,5521	0,7145	0,7198	0,7374	0,7475
0,3024	0,3070	0,4418	0,4967	0,7145	0,7263	0,7156	0,7382
0,3238	0,3087	0,5321	0,5194	0,7485	0,7277	0,6935	0,6997
0,2808	0,2756	0,4994	0,5099	0,7145	0,6997	0,7000	0,6829
0,3294	0,3161	0,4409	0,5152	0,7342	0,7273	0,7020	0,6997

**vzorek č. 7**

cosθ							
destilovaná voda		glycerin		formamid		ethylenglykol	
0,2800	0,2925	0,5084	0,5131	0,6124	0,6570	0,7145	0,7300
0,2780	0,2994	0,4705	0,4873	0,6155	0,6210	0,7222	0,6997
0,2652	0,2880	0,4376	0,4903	0,6036	0,6396	0,7192	0,7233
0,2686	0,2847	0,4233	0,4244	0,6196	0,6276	0,6953	0,7161
0,2755	0,2817	0,4442	0,4532	0,6259	0,6203	0,7185	0,6997
0,3999	0,3824	0,4781	0,4532	0,6246	0,6155	0,7070	0,6997
0,2632	0,2922	0,3707	0,4324	0,6641	0,6361	0,7413	0,7141
0,3090	0,2874	0,4566	0,4959	0,6014	0,5879	0,6963	0,6997
0,3415	0,3482	0,4338	0,3912	0,6610	0,6354	0,7503	0,7196
0,3437	0,3262	0,4270	0,4526	0,6852	0,6743	0,7145	0,6997
0,2982	0,2763	0,5129	0,4851	0,6601	0,6429	0,7090	0,6834
0,3419	0,3571	0,4947	0,5003	0,6168	0,6429	0,6847	0,6997
0,4471	0,4681	0,4261	0,4115	0,7145	0,6997	0,6963	0,6829
0,3471	0,3238	0,4687	0,4920	0,6881	0,6997	0,7322	0,6945
0,3657	0,3512	0,4187	0,4069	0,6483	0,6429	0,7145	0,7288
0,3904	0,3720	0,4566	0,4869	0,6953	0,6997	0,7506	0,7595
0,3754	0,3744	0,4998	0,4964	0,6837	0,6707	0,7522	0,7614
0,3294	0,3320	0,3637	0,4042	0,5796	0,5751	0,6980	0,6997
0,3681	0,3814	0,4133	0,4662	0,6988	0,6537	0,6449	0,6361
0,3624	0,3540	0,3992	0,4248	0,7515	0,7169	0,7529	0,7477
0,4152	0,4390	0,4179	0,3505	0,6083	0,6014	0,7483	0,7522
0,4294	0,4562	0,4123	0,4409	0,6994	0,6829	0,6720	0,6747
0,3214	0,2977	0,3722	0,3874	0,7470	0,6997	0,6780	0,6457
0,2927	0,2874	0,4566	0,4134	0,7305	0,6997	0,7430	0,7723
0,4072	0,3995	0,3515	0,3987	0,6509	0,6276	0,7399	0,7456
0,4998	0,4830	0,3920	0,4764	0,6871	0,6821	0,7648	0,7673
0,4551	0,4684	0,4457	0,4379	0,6963	0,6997	0,6646	0,6820
0,4449	0,4510	0,4673	0,4481	0,5865	0,5916	0,7665	0,7696
0,4588	0,4795	0,5286	0,4932	0,6980	0,7224	0,6704	0,6721
0,3143	0,3062	0,5389	0,5460	0,7648	0,7329	0,7145	0,7488

**vzorek č. 8**

cosθ							
destilovaná voda		glycerin		formamid		ethylenglykol	
0,2771	0,3032	0,5204	0,5146	0,6664	0,6811	0,6953	0,7187
0,3251	0,3417	0,4212	0,4285	0,6834	0,7077	0,7660	0,7533
0,3420	0,3507	0,4563	0,4359	0,6158	0,6537	0,7382	0,7463
0,3427	0,3417	0,4566	0,4764	0,6205	0,6295	0,7145	0,7382
0,2927	0,3022	0,4566	0,3965	0,6449	0,6384	0,6980	0,7008
0,2945	0,3158	0,4696	0,4379	0,6834	0,6801	0,7031	0,6945
0,3417	0,3089	0,4114	0,4354	0,6221	0,6384	0,7145	0,7312
0,3226	0,3067	0,4566	0,4613	0,6686	0,6997	0,7125	0,7085
0,3160	0,3080	0,5089	0,4869	0,6296	0,6292	0,7660	0,7614
0,3022	0,3012	0,4566	0,4510	0,6963	0,6483	0,7145	0,7225
0,3341	0,3032	0,4261	0,4187	0,6365	0,6541	0,7145	0,6997
0,3422	0,3241	0,4977	0,4998	0,6432	0,6165	0,6520	0,6668
0,3233	0,3098	0,4566	0,4851	0,6587	0,6997	0,6521	0,6537
0,2942	0,2595	0,4286	0,4329	0,6587	0,6789	0,6587	0,6801
0,3315	0,3419	0,4566	0,4912	0,6988	0,7271	0,7145	0,7401
0,3100	0,2877	0,4696	0,4149	0,6154	0,6693	0,7502	0,7524
0,2924	0,2994	0,5825	0,5694	0,6483	0,6952	0,7422	0,7479
0,3363	0,3161	0,4880	0,5077	0,6871	0,7602	0,6953	0,6997
0,2619	0,2652	0,5155	0,5262	0,6803	0,6429	0,7000	0,6997
0,2855	0,2652	0,4900	0,4696	0,6483	0,6706	0,7407	0,7161
0,3652	0,3422	0,3670	0,3582	0,6351	0,6483	0,7145	0,7210
0,4234	0,4324	0,4652	0,4787	0,6328	0,6159	0,7262	0,7161
0,2777	0,2642	0,4091	0,4655	0,6963	0,6747	0,6988	0,6997
0,4263	0,4693	0,4432	0,4535	0,6721	0,6997	0,7390	0,6849
0,3930	0,4187	0,3572	0,4115	0,6641	0,6537	0,6793	0,6778
0,4798	0,4860	0,4324	0,4696	0,6261	0,6224	0,6914	0,6997
0,3902	0,4166	0,4705	0,4574	0,6787	0,6973	0,6767	0,6820
0,4010	0,4239	0,5188	0,5021	0,6787	0,6837	0,7286	0,7277
0,4566	0,4796	0,4399	0,4562	0,5944	0,6288	0,7331	0,7382
0,3122	0,3423	0,4566	0,3912	0,6398	0,6165	0,7145	0,7314



**vzorek č. 9**

cosθ							
destilovaná voda		glycerin		formamid		ethylenglykol	
0,2170	0,2195	0,4566	0,4903	0,5796	0,6124	0,6278	0,6537
0,2139	0,2180	0,4443	0,4830	0,6196	0,6537	0,6614	0,6801
0,2108	0,2134	0,4860	0,4510	0,6196	0,6056	0,6561	0,6595
0,2321	0,2246	0,4566	0,4962	0,6449	0,6224	0,6694	0,6728
0,2113	0,2076	0,4617	0,4856	0,5779	0,5986	0,6980	0,6776
0,1999	0,2212	0,4566	0,4501	0,6143	0,6187	0,6980	0,6997
0,2334	0,2326	0,4286	0,4648	0,5898	0,6565	0,6141	0,5916
0,2429	0,2173	0,4876	0,4690	0,6624	0,6361	0,6413	0,6432
0,2069	0,2170	0,4498	0,4228	0,5852	0,6361	0,7145	0,7169
0,1815	0,2302	0,3689	0,4379	0,6028	0,6361	0,6413	0,6429
0,1924	0,2200	0,4315	0,4648	0,5940	0,6031	0,6704	0,6886
0,2113	0,1743	0,4231	0,4218	0,6483	0,6429	0,7145	0,6565
0,2982	0,2775	0,3592	0,3833	0,5898	0,5059	0,7292	0,7169
0,1917	0,2081	0,3541	0,3292	0,6083	0,5797	0,6929	0,7076
0,1829	0,2190	0,4234	0,4648	0,5820	0,6537	0,7145	0,6997
0,2808	0,2758	0,3991	0,4510	0,6079	0,6469	0,6963	0,6997
0,2187	0,1736	0,4673	0,4229	0,5820	0,5847	0,6785	0,6429
0,2215	0,2256	0,3812	0,3957	0,5919	0,5694	0,6664	0,6821
0,2484	0,1987	0,4577	0,4949	0,6246	0,6361	0,6720	0,6416
0,4094	0,4221	0,4002	0,4531	0,5234	0,5152	0,6953	0,6776
0,4104	0,4244	0,3722	0,3062	0,6437	0,6210	0,7145	0,6997
0,4094	0,3931	0,3423	0,3368	0,5634	0,5460	0,6859	0,6648
0,4354	0,4406	0,4002	0,3816	0,5950	0,6165	0,7145	0,6997
0,3704	0,3965	0,3443	0,3941	0,6373	0,6056	0,6449	0,6612
0,3644	0,4063	0,4035	0,3869	0,6077	0,6506	0,6641	0,6789
0,4072	0,4376	0,3811	0,3559	0,6246	0,5797	0,7012	0,6590
0,3925	0,4082	0,4270	0,4032	0,6289	0,6396	0,7298	0,7383
0,4158	0,4379	0,4035	0,3862	0,6289	0,6429	0,6608	0,6849
0,4566	0,4501	0,3707	0,3749	0,6539	0,6056	0,7267	0,7389
0,3811	0,3702	0,4833	0,4621	0,6196	0,5560	0,7331	0,7340

**vzorek č. 10**

cosθ							
destilovaná voda		glycerin		formamid		ethylenglykol	
0,2060	0,2113	0,4727	0,4690	0,5101	0,5560	0,5234	0,5460
0,1690	0,1544	0,4393	0,4218	0,5389	0,5460	0,6323	0,5731
0,1499	0,1592	0,3195	0,3340	0,4977	0,5374	0,5704	0,5624
0,1714	0,1785	0,4421	0,4548	0,5720	0,5509	0,6587	0,6648
0,2060	0,1961	0,3022	0,2838	0,4409	0,4670	0,6600	0,6621
0,2016	0,2256	0,4696	0,4518	0,5634	0,5212	0,6555	0,6674
0,1021	0,1075	0,4123	0,4061	0,4911	0,4869	0,5835	0,5816
0,1440	0,1735	0,4718	0,4670	0,4967	0,5448	0,6641	0,6747
0,1352	0,1709	0,3112	0,2912	0,5634	0,5212	0,5589	0,5681
0,2076	0,1699	0,3030	0,3175	0,5417	0,5283	0,5479	0,5579
0,1592	0,1738	0,2930	0,2960	0,4974	0,5174	0,5567	0,5460
0,1070	0,1440	0,4814	0,4949	0,4911	0,4830	0,6685	0,6506
0,1683	0,1738	0,4253	0,4510	0,4911	0,4696	0,6767	0,6997
0,1276	0,1623	0,3644	0,3062	0,5051	0,5460	0,6554	0,6576
0,1803	0,1644	0,3153	0,3564	0,5634	0,5987	0,6769	0,6706
0,1915	0,2156	0,2585	0,3364	0,5634	0,5460	0,6720	0,6823
0,1740	0,1819	0,3064	0,2979	0,4854	0,5110	0,6963	0,6506
0,2426	0,2511	0,3374	0,3535	0,4261	0,4376	0,5763	0,5770
0,1747	0,2132	0,3185	0,3338	0,5047	0,5606	0,6691	0,6696
0,3369	0,3331	0,3185	0,3616	0,5289	0,5606	0,6685	0,6820
0,1644	0,1366	0,4814	0,4949	0,5927	0,5644	0,6651	0,6744
0,2708	0,2828	0,4854	0,4923	0,4874	0,5240	0,6136	0,6165
0,1030	0,0762	0,3422	0,3014	0,6213	0,5528	0,6408	0,6173
0,1456	0,1797	0,3341	0,3422	0,4187	0,4764	0,7145	0,6997
0,2042	0,2253	0,3351	0,3161	0,5950	0,5816	0,6359	0,6431
0,2527	0,2746	0,3170	0,3414	0,6083	0,6361	0,6412	0,6376
0,2970	0,3252	0,3778	0,3305	0,5278	0,5185	0,6787	0,6819
0,1900	0,1644	0,3443	0,3358	0,6328	0,5987	0,6587	0,6307
0,2950	0,3384	0,3261	0,3660	0,5012	0,5460	0,5521	0,5694
0,2375	0,2693	0,3254	0,3289	0,5330	0,5834	0,7000	0,7076

**vzorek č. 11**

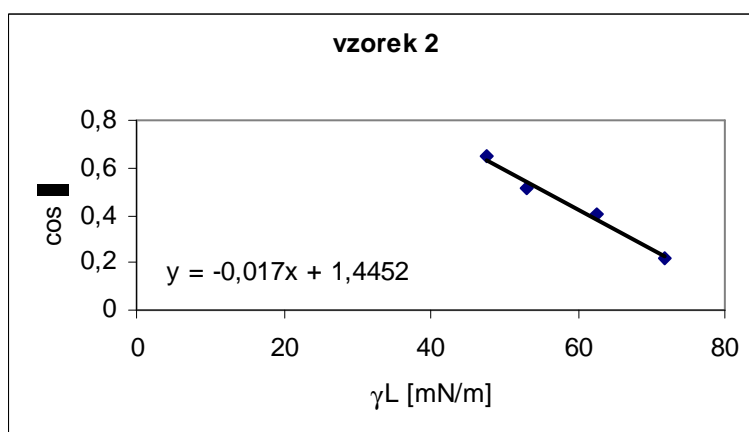
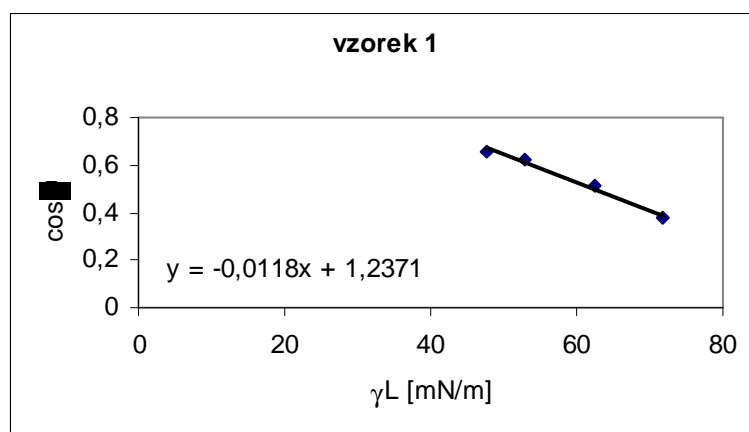
cosθ							
destilovaná voda		glycerin		formamid		ethylenglykol	
0,3443	0,3363	0,4679	0,4379	0,4833	0,4980	0,6820	0,6997
0,3397	0,3423	0,4083	0,4515	0,6083	0,5876	0,6373	0,6811
0,1881	0,1903	0,4261	0,4233	0,5204	0,4856	0,6126	0,5916
0,3060	0,3161	0,4187	0,3754	0,5720	0,5847	0,6555	0,6428
0,2755	0,2472	0,4346	0,4830	0,5733	0,5280	0,6289	0,6056
0,2756	0,2753	0,4000	0,4548	0,5796	0,5404	0,6083	0,5770
0,2775	0,2426	0,4160	0,4288	0,5898	0,5648	0,7342	0,6997
0,2346	0,2100	0,3170	0,3667	0,6587	0,6706	0,6942	0,6997
0,2755	0,2830	0,4324	0,3995	0,5177	0,5110	0,6942	0,6762
0,2428	0,2412	0,4464	0,4253	0,6278	0,6031	0,6695	0,6997
0,2294	0,2231	0,4687	0,4507	0,6028	0,6114	0,6365	0,6210
0,2428	0,2411	0,2965	0,2995	0,5603	0,5797	0,6246	0,6224
0,2544	0,2828	0,4821	0,4379	0,6083	0,6431	0,6521	0,6821
0,2820	0,2912	0,4225	0,4481	0,6126	0,5818	0,7145	0,6728
0,2484	0,2399	0,3634	0,3987	0,7012	0,6811	0,6133	0,5916
0,3261	0,3055	0,4681	0,4630	0,6083	0,6243	0,6449	0,6114
0,2443	0,2714	0,4727	0,4630	0,5129	0,4830	0,6449	0,6612
0,2392	0,2438	0,5273	0,4869	0,4904	0,5008	0,7455	0,7430
0,3402	0,3143	0,4900	0,4501	0,7145	0,6943	0,6972	0,6789
0,3551	0,3229	0,4831	0,4610	0,5634	0,5385	0,5966	0,6361
0,3261	0,3438	0,4920	0,4949	0,5567	0,5054	0,6963	0,6811
0,2922	0,2679	0,4275	0,4228	0,6350	0,6631	0,6483	0,6322
0,3261	0,3264	0,3297	0,3793	0,5087	0,5152	0,7145	0,6997
0,3261	0,3161	0,4696	0,4920	0,5927	0,5859	0,6320	0,6210
0,3920	0,4233	0,3427	0,3946	0,6972	0,6997	0,6042	0,6323
0,2647	0,2699	0,4667	0,4801	0,5927	0,5624	0,7522	0,7653
0,4293	0,4417	0,4566	0,4379	0,6767	0,6997	0,6315	0,6081
0,4410	0,4253	0,4286	0,4019	0,5177	0,5606	0,6787	0,6997
0,4667	0,4543	0,5003	0,4971	0,6746	0,6590	0,7292	0,7500
0,3885	0,3911	0,5177	0,4997	0,6803	0,6565	0,6859	0,6997

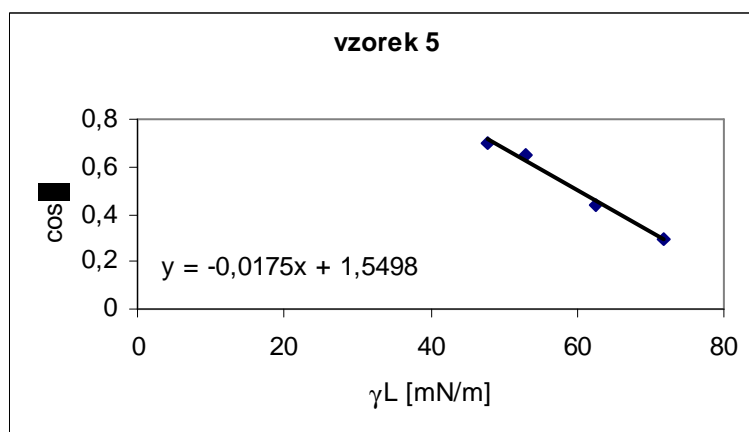
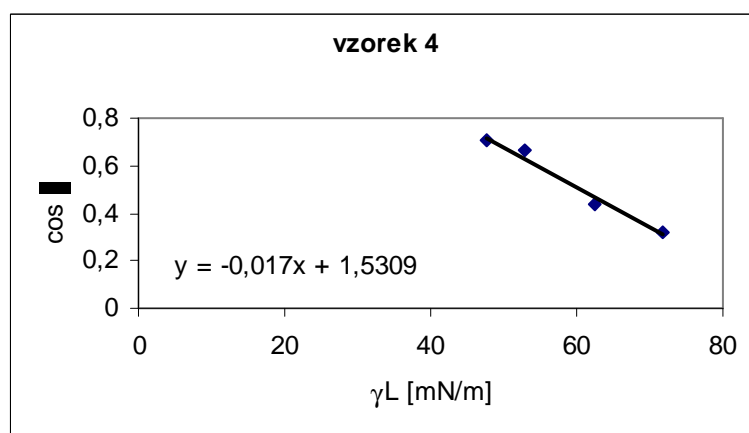
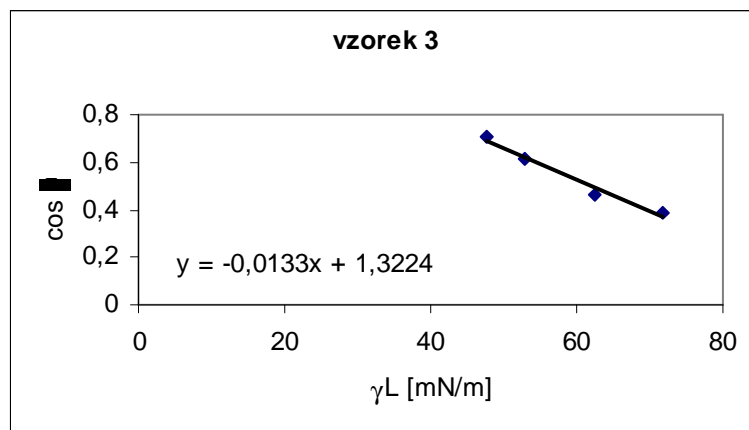
## PŘÍLOHA 8: Statistické vyhodnocení kosinů odečtených kontaktních úhlů z OA

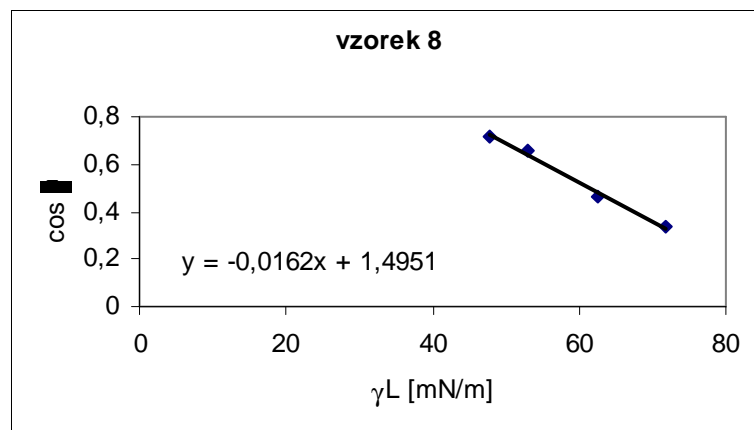
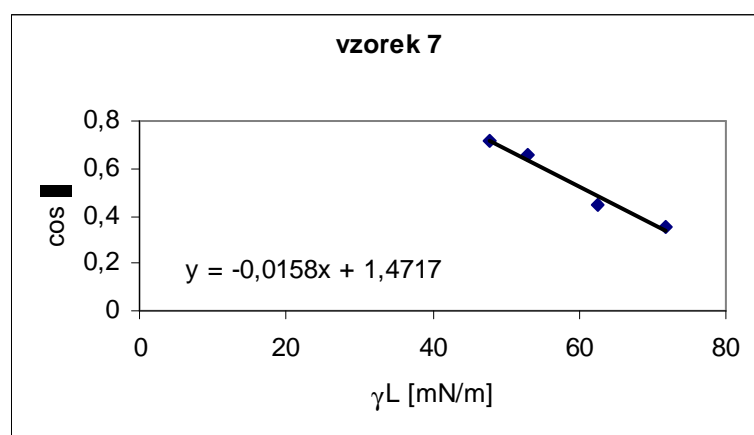
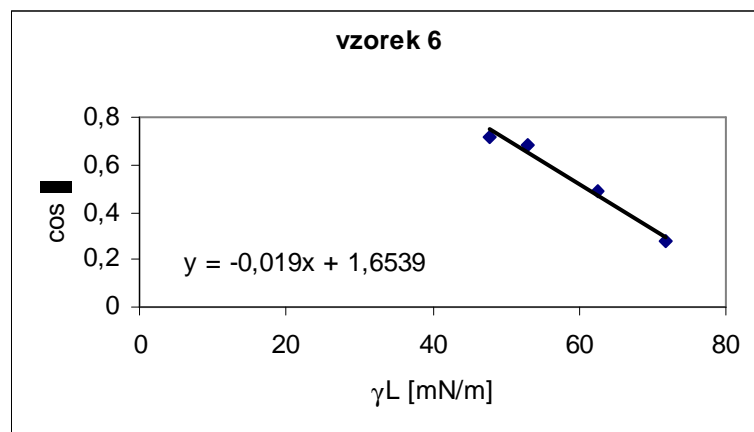
průměrné hodnoty, směrodatné odchylky a 95%-ní intervaly spolehlivosti

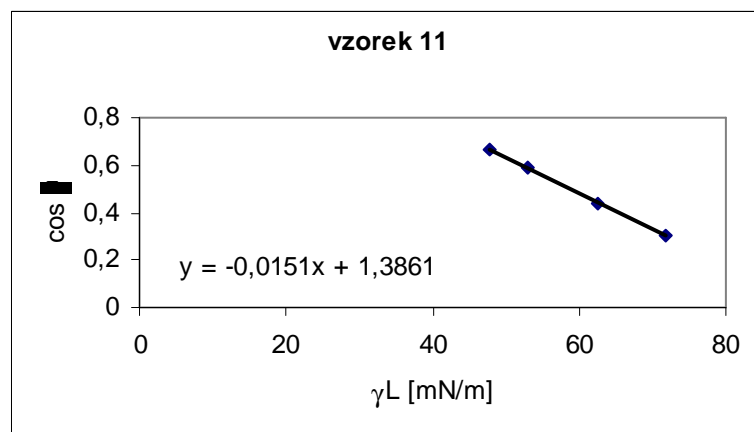
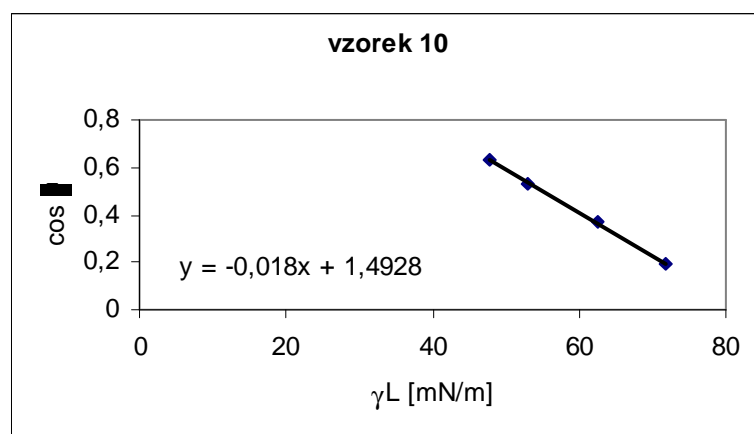
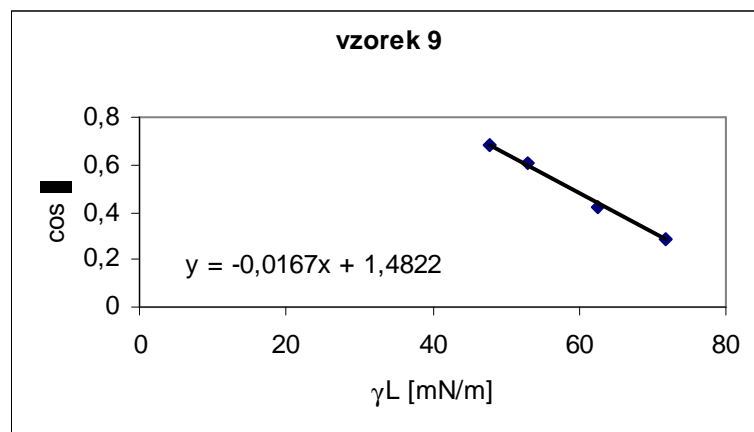
vzorek	kapalina	$\bar{x}$	s	IS
1	destilovaná voda	0,3752	0,0370	0,3658 – 0,3846
	glycerin	0,5132	0,0589	0,4983 – 0,5281
	formamid	0,6244	0,0818	0,6037 – 0,6451
	ethylenglykol	0,6559	0,3073	0,6465 – 0,6653
2	destilovaná voda	0,2189	0,0440	0,2078 – 0,2300
	glycerin	0,4008	0,0370	0,3914 – 0,4102
	formamid	0,5164	0,0470	0,5045 – 0,5283
	ethylenglykol	0,6485	0,0316	0,6405 – 0,6565
3	destilovaná voda	0,3866	0,0804	0,3662 – 0,4070
	glycerin	0,4649	0,0458	0,4533 – 0,4765
	formamid	0,6129	0,0603	0,5976 – 0,6282
	ethylenglykol	0,7037	0,0358	0,6947 – 0,7127
4	destilovaná voda	0,3189	0,0604	0,3036 – 0,3342
	glycerin	0,4385	0,0560	0,4243 – 0,4527
	formamid	0,6635	0,0569	0,6491 – 0,6779
	ethylenglykol	0,7033	0,0349	0,6945 – 0,7121
5	destilovaná voda	0,2950	0,0718	0,2768 – 0,3132
	glycerin	0,4405	0,0524	0,4272 – 0,4538
	formamid	0,6453	0,0461	0,6336 – 0,6570
	ethylenglykol	0,7007	0,0421	0,6900 – 0,7114
6	destilovaná voda	0,2746	0,0501	0,2619 – 0,2873
	glycerin	0,4845	0,0401	0,4744 – 0,4946
	formamid	0,6863	0,0378	0,6767 – 0,6959
	ethylenglykol	0,7144	0,0192	0,7095 – 0,7193
7	destilovaná voda	0,3572	0,0666	0,3403 – 0,3741
	glycerin	0,4475	0,0463	0,4358 – 0,4592
	formamid	0,6603	0,0465	0,6485 – 0,6721
	ethylenglykol	0,7150	0,0334	0,7065 – 0,7235
8	destilovaná voda	0,3403	0,0594	0,3253 – 0,3553
	glycerin	0,4595	0,0442	0,4483 – 0,4707
	formamid	0,6598	0,0321	0,6517 – 0,6679
	ethylenglykol	0,7126	0,0281	0,7055 – 0,7197
9	destilovaná voda	0,2902	0,0957	0,2660 – 0,3144
	glycerin	0,4207	0,0476	0,4087 – 0,4327
	formamid	0,6088	0,0348	0,6000 – 0,6176
	ethylenglykol	0,6823	0,0322	0,6742 – 0,6904
10	destilovaná voda	0,1958	0,0604	0,1805 – 0,2111
	glycerin	0,3694	0,0683	0,3521 – 0,3867
	formamid	0,5310	0,0485	0,5187 – 0,5433
	ethylenglykol	0,6349	0,0508	0,6221 – 0,6477
11	destilovaná voda	0,3042	0,0676	0,2871 – 0,3213
	glycerin	0,4363	0,0516	0,4233 – 0,4493
	formamid	0,5910	0,0662	0,5743 – 0,6077
	ethylenglykol	0,6640	0,0462	0,6523 – 0,6757

**PŘÍLOHA 9: Zismanovy grafy pro určení kritické  
povrchové  
energie (pro kosiny odečtených kontaktních  
úhlů  
z OA)**





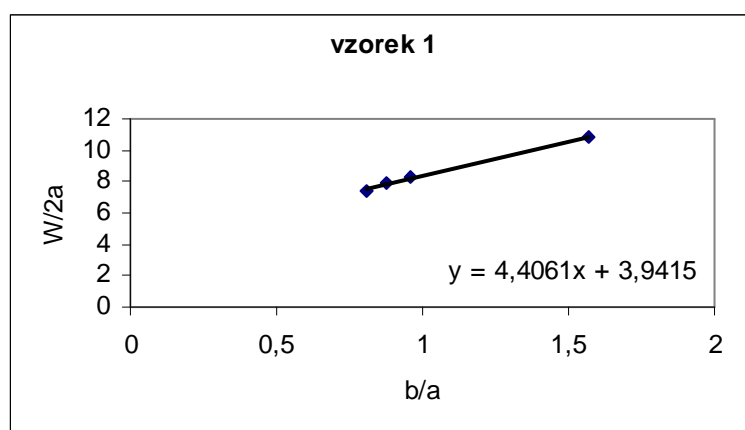


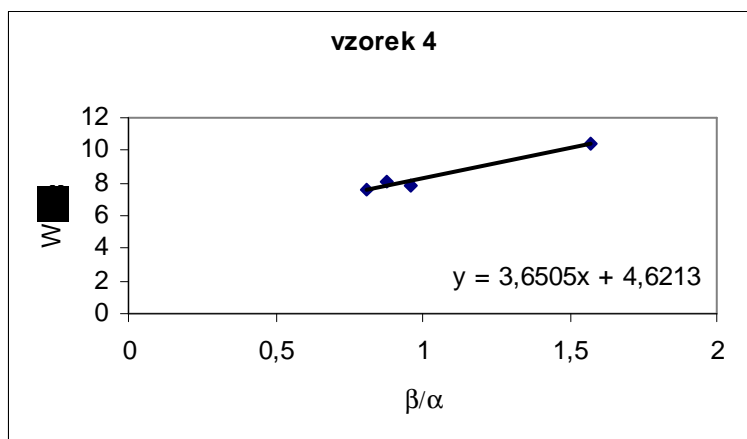
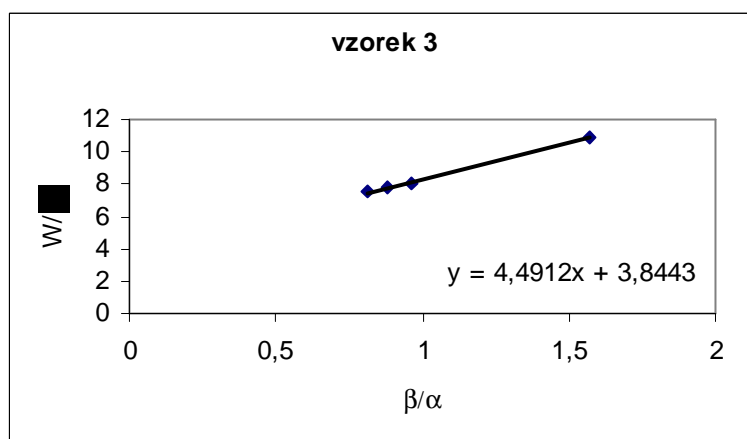
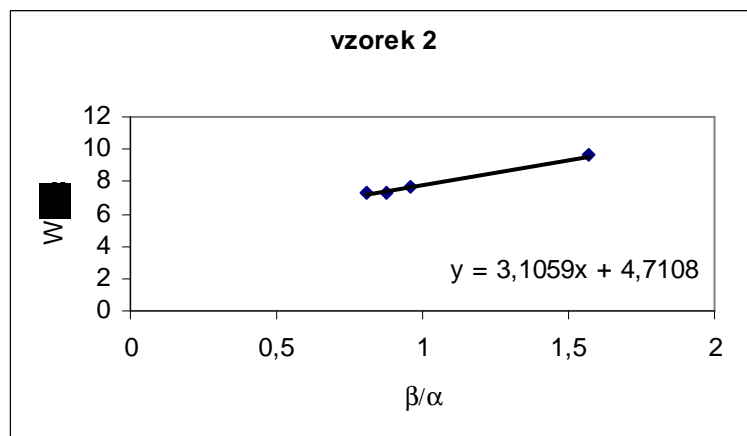


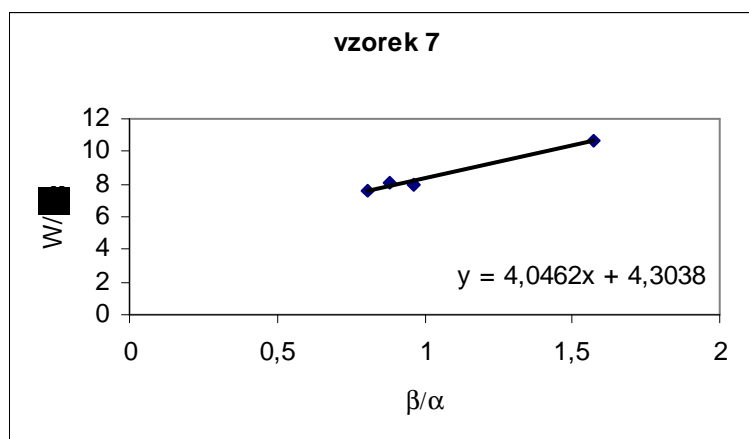
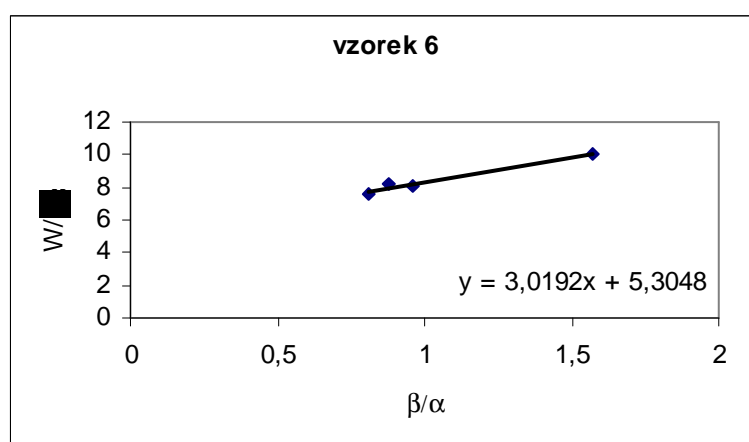
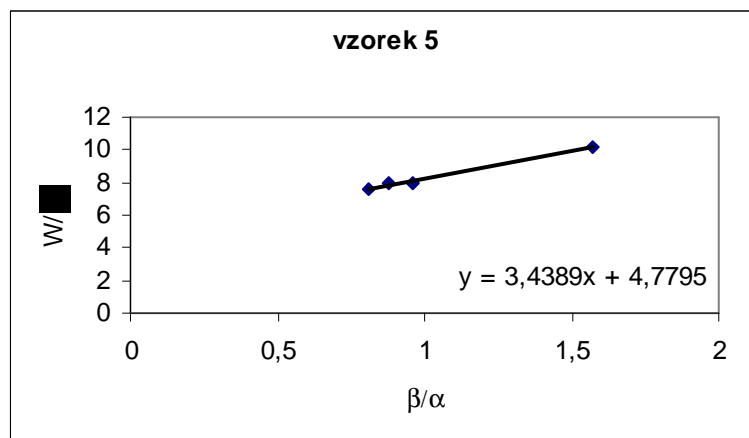


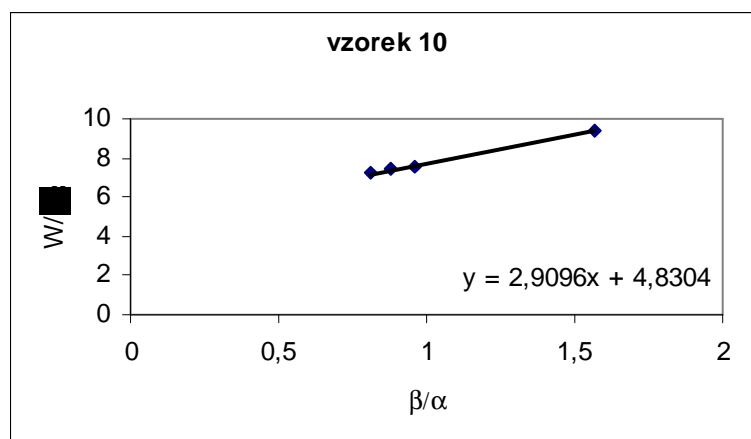
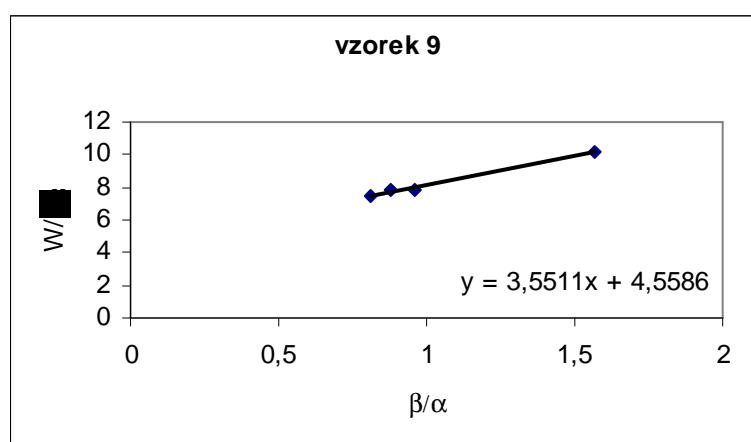
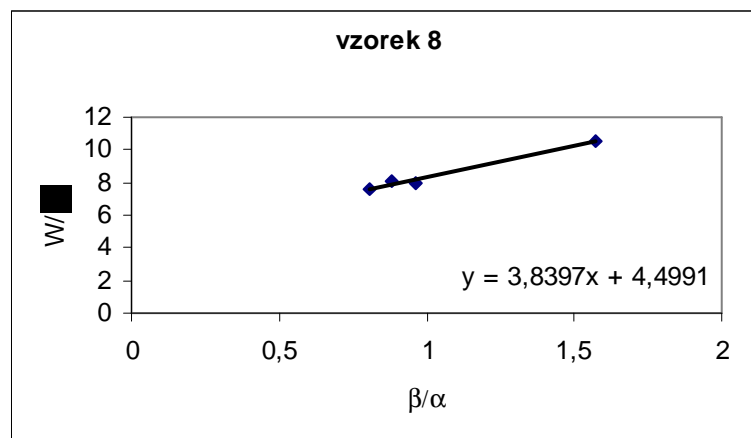
## **PŘÍLOHA 10: Grafy pro určení povrchové energie podle**

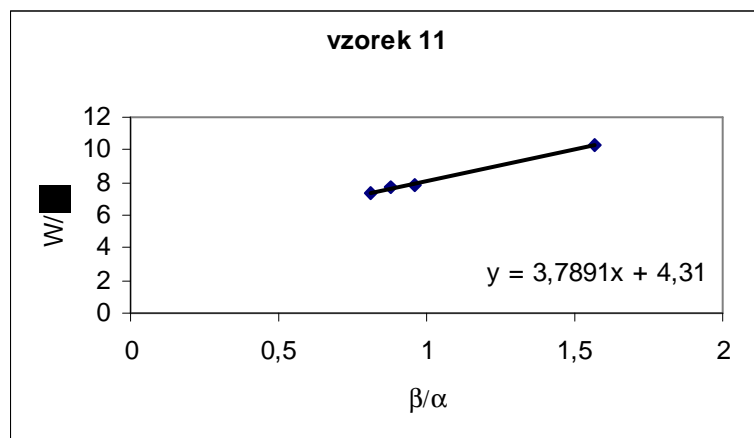
**Kaelbleho metody (pro kosiny odečtených kontaktních úhlů z OA)**











## **PŘÍLOHA 11: Povrchové energie pro kosiny odečtených**

### **kontaktních úhlů z OA**

vzorek	$\gamma_c$ [mN/m]		$\gamma_s$ [mN/m]		
	Zisman	Girifalco, Good	Neumann	Kaelble	van Oss
1	20,09	34,35	38,50	34,95	39,70
2	26,19	30,05	35,00	31,84	35,58
3	24,24	34,28	38,48	34,95	33,09
4	31,23	33,71	38,03	34,69	33,51
5	31,42	33,22	37,63	34,67	34,98
6	34,42	34,08	38,33	37,26	42,12
7	29,85	34,35	38,53	34,89	32,73
8	30,56	33,06	38,45	34,98	34,93
9	28,87	32,37	36,93	33,39	33,22
10	27,38	29,48	34,55	31,8	33,27
11	25,57	32,33	36,88	32,94	34,52